Department Chemie und Pharmazie

FRIEDRICH-ALEXANDER UNIVERSITÄT ERLANGEN-NÜRNBERG

NATURWISSENSCHAFTLICHE FAKULTÄT

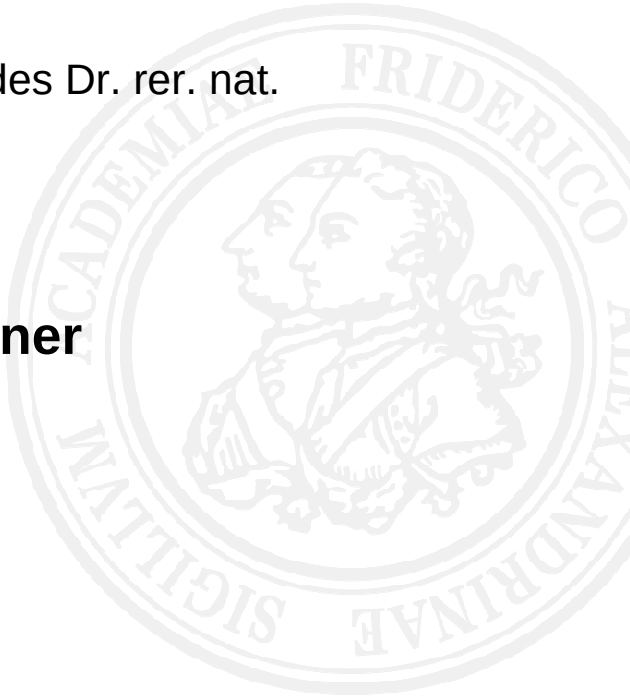
Spektroskopische und spektroelektrochemische Charakterisierung nanostrukturierter Kohlenstoffhybridsysteme

Der Naturwissenschaftlichen Fakultät der
Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg

zur Erlangung des Doktorgrades Dr. rer. nat.

vorgelegt von

Christian Oelsner
aus Altenburg



Als Dissertation genehmigt

von der Naturwissenschaftlichen Fakultät

der Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg

Tag der mündlichen Prüfung: 04.10.2013

Vorsitzende/r des Promotionsorgans: Prof. Dr. Johannes Barth

Gutachter/in: Prof. Dr. Dirk M. Guldi

Prof. Dr. Andreas Hirsch

Die vorliegende Arbeit wurde im Zeitraum von Juni 2008 bis April 2013 im Department Chemie und Pharmazie am Lehrstuhl für Physikalische Chemie I der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. D. M. Guldi an der Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg durchgeführt.

“The pure and simple truth is rarely pure and never simple."

Oscar Wilde (1854 – 1900)

Inhaltsverzeichnis

Inhaltsverzeichnis i

Abkürzungsverzeichnis v

Kurzfassung – Deutsch xvii

Abstract – English xix

Kohlenstoffnanostrukturen 1

1.1 Kohlenstoffallotrope 3

1.2 Kohlenstoffnanoröhren 5

1.3 Einwandige Kohlenstoffnanoröhren 7

Grundlagen der Photochemie und Charakterisierungsmethoden 17

2.1 Grundlagen der Photochemie 19

2.2 Grundlagen der optischen Spektroskopie 24

2.3 Grundlagen der Rasterkraftmikroskopie 40

2.4 Grundlagen der Elektrochemie 43

Spektroelektrochemie – neue Wege zur Charakterisierung 49

3.1 Allgemein 51

3.2 Spektroelektrochemie an Kohlenstoffnanoröhren 53

Aufgabenstellung und Zielsetzung 69

Verwendete Chemikalien, Moleküle, Messgeräte und Probenpräparation 73

5.1 Verwendete Chemikalien, Lösungsmittel und Moleküle 75

5.2 Verwendete Messgeräte und Instrumente 79

5.3 Probenpräparation und experimentelle Probenvorbereitung 85

Charakterisierung kovalent funktionalisierter Kohlenstoffnanostrukturen 95

6.1 Das Referenzsystem 1: HipCO/SDBS 97

6.2 Das Referenzsystem 2: HipCO-1,3-Dimethoxyphenyl 117

6.3 Das Nanohybridsystem: HipCO-Ferrocen 129

6.4 Das Nanohybridsystem: HipCO-Diethylglykol-Diphenylanilin/Ferrocen 153

Charakterisierung nicht-kovalent funktionalisierter Kohlenstoffnanostrukturen 161

7.1 Das Referenzsystem 1: CoMoCat/SDBS 163

7.2 Das Referenzsystem 2: CoMoCat in THF 187

7.3 Das Nanohybridsystem: CoMoCat/Perylendiimid 209

7.4 Das Nanohybridsystem: CoMoCat/Decyl-Flavin 255

7.5 Das Nanohybridsystem: CoMoCat/Tetra-Propyl-Porphycen 295

Zusammenfassung der Ergebnisse 345

Anhang 353

9.1 Graphischer Anhang 355

9.2 Spektroskopischer Anhang – 1 371

9.3 Spektroskopischer Anhang - 2 387

9.4 Literaturverzeichnis 429

9.5 Verzeichnis der Veröffentlichungen 449

Abkürzungsverzeichnis

A	Akzeptormolekül
A*	Akzeptormolekül im angeregten Zustand
A(λ)	Absorbanz
a	Aktivität einer Verbindung
$\vec{a}_1$	Einheitsvektor
AES	Auger-Elektron Spektroskopie (*Auger-Electron Spectroscopy*)
AFM	Rasterkraftmikroskop (*Atomic Force Microscope*)
ATP	Adenosintriphosphat
ATR	Abgeschwächte Totalreflexion (*Attenuated Total Reflection*)
BBO	β-Bariumborat (β-BaB_2O_4)
BWF	Breit-Wiegner-Fano Verbreiterung
c	Konzentration in mol/l
$\vec{C}$	Aufrollvektor
C_{60}	Fulleren
CA	Chronoamperometrie
CCD	Ladungsgekoppeltes Element (*Charge-Coupled Device*)
CE	Gegenelektrode (*Counter Electrode*)
CFD	Proportionaldiskriminator (*Constant-Fraction-Discriminator*)
CNT	Kohlenstoffnanoröhren (*Carbon Nanotubes*)
CoMoCat	Kobalt-Molybdän katalysiert
CPA	Frequenzmodulierte Pulsverstärkung (*Chirped Pulse Amplification*)
CR	Ladungsträgerrekombination (*Charge Recombination*)
CS	Ladungsträgertrennung (*Charge Separation*)
CV	Zyklische Voltammetrie (*Cyclic Voltammetry*)
CVD	Chemische Gasphasenabscheidung (*Chemical Vapor Deposition*)
D	Donormolekül

D*	Donormolekül im angeregten Zustand
d	Schichtdicke in cm
d_P	Eindringtiefe der evaneszenten Welle ins Medium in nm
D_2O	Deuteriumoxid
DGU	Dichte-Gradienten-Ultrazentrifugation
DMA	N,N-Dimethylanilin
DNS	Desoxyribonukleinsäure
DPA	N,N-Diphenylanilin
DPV	Differenz-Puls-Voltammetrie (*Differential-Puls-Voltammetry*)
E	Zellspannung
$E_{Red/Ox}$	Elektrodenpotential
$E^0_{Red/Ox}$	Standardelektrodenpotential
E_0	Startpotential zu Beginn der Messung
E_e	Experiment-Potential
E_F	Fermi-Niveau
E_L	Laserphotonenenergie
E_{pa}	Anodisches Spitzenpotential
E_{pk}	Kathodisches Spitzenpotential
E_{ph}	Photonenenergie
E_u	Umkehrpotential
ΔE_F	Dotierungsinduzierte Verschiebung des Fermi-Niveau
ΔE_p	Amplitude des angelegten Rechteckpulses
ΔE_s	Potentialstufe
EDCxHCl	1-Ethyl-3-(3-dimethylaminopropyl)carbodiimid Hydrochlorid
EET	Anregungsenergietransfer (*Excitation Energy Transfer*)
ESR	Eleketronenspinresonanz (*Electron Spin Resonance*)
Exzimer	Angeregtes Dimer (*Excited Dimer*)
Exziplex	Angeregter Komplex (*Excited Complex*)

exNIR	Erweitertes Nahes Infrarot *(Extented Near Infrared)*
F	Faraday-Konstante (As mol^{-1})
F(x)	Rückstellkraft
FAK	Fluoreszenzaufwärtskonversion
FT	Fourier-Transformation
FWHM	Halbwertsbreite (*Full Width at Half Maximum*)
G	Graphen
ΔG	Freie Reaktionsenthalpie
g	Erdbeschleunigung
h	Planck'sches Wirkungsquantum
HipCO	Hochdruck-Kohlenstoffmonoxid Prozess (*High Pressure Carbon Monoxide*)
HOBt	1-Hydroxybenzotriazol
HOMO	Höchstes besetztes Molekülorbital (*Highest Occupied Molecular Orbital*)
$I(\lambda,0)$	Intensität des ursprünglichen Lichtstrahls vor der Probe
$I(\lambda,t)$	Abgeschwächte Intensität eines Lichtstrahls nach der Probe
$I_0(\lambda,\tau)$	Intensität der Probe ohne Anregungspuls
$I^*(\lambda,\tau)$	Intensität der Probe mit Anregungspuls
$\Delta I(\lambda,\tau)$	Änderung Intensität der Probe
i_{pa}	Anodischer Spitzenstrom
i_{pk}	Kathodischer Spitzenstrom
IC	Innere Umwandlung (*Internal Conversion*)
InGaAs	Indium-Gallium-Arsenit
IR	Infrarot
ISC	Interkombination (*Intersystem Crossing*)
ITO	Indium-Zinnoxid (*Indium Tin Oxide*)

IUPAC	Internationale Union für eine reine und angewandte Chemie (*International Union of Pure and Applied Chemistry*)
k	Federkraftkonstante
k_e	Elastizitätskonstante
k_{eff}	Effektive Elastizitätskonstante
Kr	Krypton
LED	Licht-emittierende Diode
LUMO	Niedrigstes unbesetztes Molekülorbital (*Lowest Unoccupied Molecular Orbital*)
M	Molar (mol/l)
m	Masse (g)
m_F	Anstieg der Geraden des Fluorophors
m_{St}	Anstieg der Geraden des Standards
MCA	Mehrkanalanalysator (*Multi-Channel-Anaylser*)
MCP	Mehrkanaldetektor (*Multi-Channel-Plate*)
mod	Modulo-Operator
MWCNT	Mehrwandige Kohlenstoffnanoröhren (*Multi-walled Carbon Nanotubes*)
n	Anzahl der bei einer Reaktion umgesetzten Elektronen
(n,m)	Deskriptorenpaar von Kohlenstoffnanoröhren
NADPH	reduziertes Nicotinamid-Adenin-Dinukleotid-Phosphat
Nd:YAG	Neodym-dotierter Yttrium-Aluminium Granat Kristall
NIR	Nahes Infrarot
NLO	Nichtlineare Optik
NMR	Kernspinresonanzspektroskopie (*Nuclear Magnetic Resonance*)
NOPA	Nicht-kollinearer optischer parametrischer Verstärker (*Noncollinear Optical Parametric Amplifier*)
OD	Optische Dichte

ΔOD	Änderung der optischen Dichte
OSP	Optische Spektroskopie
Ox	Oxidierte Spezies
P	Polarisation
p	Druck (bar)
PbS	Bleisulfid
PCR	Polymerase-Kettenreaktion (*Polymerase Chain Reaction*)
PDI	Perylendiimid
PET	Photoinduzierter Elektronentransfer
PMT	Photonenvervielfältiger (*Photomultiplier Tube*)
PW	Pulsbreite (*Pulse Width*)
Q	Qualitätsfaktor
$\vec{q}$	Normalschwingung
q_i	Normalkoordinaten einer Normalschwingung
QY	Quantenausbeute (*Quantum Yield*)
R_{xy}	Kernabstand von zwei Atomen
RBM	Radiale Atmungsmoden (*Radial Breathing Mode*)
RE	Referenzelektrode (*Reference Electrode*)
Red	Reduzierte Spezies
RET	Resonanzenergietransfer
rr	Repetitionsrate
RT	Raumtemperatur (293 K)
SDBS	Natriumdodecylbenzylsulfonat (*Sodium Dodecylbenzene Sulfonate*)
SDS	Natriumdodecylsulfat (*Sodium Dodecyl Sulfate*)
SEC	Spektroelektrochemie
SERS	Oberflächenverstärkter Raman-Effekt (*Surface Enhanced Raman Scattering*)
SFG	Summenfrequenzbildung (*Sum Frequency Generation*)

S_n	n-ter elektronischer Singulettzustand
SR	Schwingungsrelaxation
STM	Rastertunnelmikroskopie (*Scanning Tunnel Microscopy*)
SWCNT	Einwandige Kohlenstoffnanoröhren (*Single-walled Carbon Nanotubes*)
SWV	Rechteckwellen-Voltammetrie (*Square-Wave-Voltammetry*)
$T(\lambda)$	Transmission (%)
T_n	n-ter elektronischer Triplettzustand
t_0	Startzeitpunkt
t_u	Umkehrpunkt
t_e	Endzeitpunkt
TA	transiente Absorption
TAC	Zeit-zu-Amplituden Wandler (*Time to Amplitude Converter*)
TAPPS	transiente Absorption Anregung-Abfrage-System (*Transient Absorption Pump-Probe-System*)
TEM	Transmissionselektronenmikroskopie
TGA	Thermogravimetrische Analyse
TRES	Zeitaufgelöste Emissionsspektren (*Time-resolved emission spectra*)
UV	Ultraviolett
$V(R_{xy})$	Potentielle Energie
Vis	sichtbarer Spektralbereich
WE	Arbeitselektrode (*Working Electrode*)
x	Wegstrecke
x_1	Molenbruch eines Gases in einer Lösung
Δx	Auslenkung
XPS	Röntgenphotoelektronenspektroskopie (*X-Ray Photoelectron Spectroscopy*)
z	Abstand Probe-Spitze

Griechische Symbole

α	Polarisierbarkeit
β	Einfallwinkel (º)
β‘	Ausfallwinkel (º)
χ	Dielektrische Suszeptibilität
$\varepsilon(\lambda)$	Molarer dekadischer Extinktionskoeffizient (l mol^{-1} cm^{-1})
ε_0	Dielektrizitätskonstante
ϕ	Chiralitätswinkel
ϕ_F	Fluoreszenzquantenausbeute des Fluorophors (%)
ϕ_{St}	Fluoreszenzquantenausbeute des Standards (%)
γ	Auslenkwinkel (º)
γ	Dämpfungskonstante
λ	Wellenlänge (nm)
λ_{Em}	Emissionswellenlänge (nm)
λ_{Ex}	Anregungswellenlänge (nm)
μ_i	Chemisches Potential der Komponente i
η_Δ	Differenz der Brechungsindices $\frac{n_{Probe}}{n_{Kristall}}$
η_F	Brechungsindex des Lösungsmittels des Fluorophors
η_{St}	Brechungsindex des Lösungsmittels des Standards
η_x	Brechungsindex des Mediums
μ	Reduzierte Masse
$\vec{\mu}$	Dipolmomentsvektor
ν	Frequenz (cm^{-1})
ν_0	Schwingungsgrundfrequenz
$\tilde{\nu}$	Relative Wellenzahl (cm^{-1})
π	Kreiszahl

π	Bindendes π–Molekülorbital
π^*	Antibindendes π–Molekülorbital
Θ_P	Pyramidalisierungswinkel (°)
$\Delta\tau$	Änderung der Verzögerungszeit
ω_0	Resonanzfrequenz
$\omega(n)$	Frequenzvervielfältigung (n-fach)
ω_G	Frequenz des Gate-Pulses
ω_L	Frequenz der Lumineszenz
ω_S	Frequenz des Signals
σ	Summe aller Kraftänderungen
ψ	Elektromagnetische Welle

Einheiten

°	Grad
°C	Grad Celsius
Å	Angström
atm	Physikalische Atmosphäre (0,987 bar)
a.u.	Willkürliche Einheit (*Arbitrary Unit*)
cm	Zentimeter
cm^2	Quadratzentimeter
cm^3	Kubikzentimeter
cm^{-1}	Reziproke Zentimeter
fs	Femtosekunde
g	Gramm
h	Stunde
Hz	Hertz
K	Kelvin
kHz	Kilohertz
kV	Kilovolt
J	Joule
l	Liter
m	Meter
mA	Milliampere
meV	Millielektronenvolt
mg	Milligramm
MHz	Megahertz
min	Minuten
µJ	Mikrojoule
mJ	Millijoule
ml	Milliliter

mm	Millimeter
mmol	Millimol
mol	Mol
nJ	Nanojoule
nm	Nanometer
ns	Nanosekunde
ps	Pikosekunde
s	Sekunden
V	Volt
W	Watt

Kurzfassung – Deutsch

Die zentrale Zielstellung der Forschung dieser Dissertation liegt auf der photophysikalischen sowie spektroelektrochemischen Charakterisierung von diversen neuartigen Kohlenstoffnanoröhrenhybridsystemen. Deren modifizierte optische wie auch elektronische Eigenschaften werden auf ein mögliches Einsatzpotential als Elektroden und als photoaktive Einheiten in organischen Solarzellen überprüft.

Es werden hierbei unterschiedliche Arten von Kohlenstoffnanoröhren (HipCO- / CoMoCat-SWCNT) sowohl kovalent als auch nicht-kovalent mit verschiedenen aromatischen Molekülen wie Ferrocen, Perylen, Flavin oder Porphycen kombiniert. Aufgrund der Wechselwirkungen der Kohlenstoffnanoröhren mit diesen aromatischen Molekülen bilden sich stabile Hybridsysteme aus, in denen die optischen und elektronischen Eigenschaften der Kohlenstoffnanoröhren zum Teil erheblich verändert werden. Die Nanoröhren können in diesen Systemen sowohl als photochemisch aktive Elektronenakzeptoren aber auch als Elektronendonoren fungieren, wodurch sie potentiell für photoaktive Einheiten in Solarzellen interessant werden. Eine weitere mögliche Reaktion der Kohlenstoffnanoröhren mit diesen aromatischen Molekülen besteht neben dem photoinduzierten Elektronentransfer im chemischen p-/ und n-Dotieren der Röhren aufgrund starker elektronischer Wechselwirkungen mit den entsprechenden aromatischen Molekülen, wodurch diese Nanohybridsysteme als neues effiziente Elektrodenmaterialien in Betracht gezogen werden können.

Zu Beginn wird ein Überblick über einwandige Kohlenstoffnanoröhren (Kapitel 1) und die grundlegenden photophysikalischen Prozesse sowie die im Rahmen dieser Arbeit verwendeten spektroskopischen, mikroskopischen und elektrochemischen Messmethoden (Kapitel 2) gegeben.

Anschließend wird in Kapitel 3 detailliert auf die wichtigen und speziell für die Charakterisierung von ladungsgetrennten Zuständen in Kohlenstoffnanoröhrenhybridsystemen entwickelten diversen spektroelektrochemischen Messtechniken eingegangen. Das 4. Kapitel beinhaltet die Aufgabenstellung und Zielsetzung dieser Dissertation.

Schließlich werden die mit den Kohlenstoffnanoröhren kombinierten aromatischen Moleküle in Kapitel 5 vorgestellt sowie die Probenpräparationen zur Herstellung stabiler Kohlenstoffnanoröhrenhybridsysteme in Suspensionen ausführlich beschrieben. Es werden ebenfalls in diesem Kapitel die für die photophysikalischen, mikroskopischen, elektrochemischen und auch spektroelektrochemischen Messungen eingesetzten Messgeräte mit ihren Spezifikationen detailliert aufgeführt.

Darüber hinaus beinhaltet dieses Kapitel neben der erwähnten Probenpräparation für die Herstellung der Hybridsysteme auch die wichtige experimentelle Probenvorbereitung zur Charakterisierung mit Hilfe unterschiedlicher Messtechniken.

Letztendlich werden in den folgenden zwei Kapiteln die erhaltenen wissenschaftlichen Ergebnisse ausführlich diskutiert. In Kapitel 6 wird speziell auf die Untersuchungen eines Referenzsystems und dessen Vergleich mit kovalent modifizierten Kohlenstoffnanoröhren eingegangen. Wohingegen im 7. Kapitel detailliert die Einflüsse und Änderungen der optischen wie auch elektronischen Eigenschaften der Nanoröhren durch die nicht-kovalenten Wechselwirkungen diverser aromatischer Moleküle beschrieben werden. Hierfür wird ebenfalls für die Bestätigung einer attraktiven Wechselwirkung der Röhren mit den aromatischen Molekülen ein Referenzsystem herangezogen. Dieses Referenzsystem besteht ausschließlich aus einer stabilen Dispersion der Kohlenstoffnanoröhren in einem rein organischen Lösungsmittel, wodurch die entstehenden Veränderungen im zu untersuchenden System auf die hinzugegebenen aromatischen Moleküle zurückzuführen ist. Daneben wird in diesem Kapitel anhand der neuen spektroelektrochemischen Messmethoden sowohl die chemische p-Dotierung der Kohlenstoffnanoröhren mittels eines wasserlöslichen Perylen-Derivates, als auch das chemische n-Dotierung der Röhren durch ein Porphycen-Derivat eindeutig aufgezeigt. Des Weiteren kann auch ein oxidativer photoinduzierter Elektronentransfer erfolgreich nachgewiesen bei dem ein Flavin-Derivat als Elektronendonor agiert und die Nanoröhren als entsprechender Elektronenakzeptor fungieren. Hingegen kann für ein ähnliches System bestehend aus dem Decyl-Flavin-Derivat und CoMoCat-Nanoröhren ein Energietransfer beobachtet werden.

Abschließend erfolgt in Kapitel 8 eine Zusammenfassung der erhaltenen Ergebnisse bezüglich aller untersuchten Systeme.

Abstract – English

The main focus of the scientific work in this dissertation is based on the photophysical as well as the spectroelectrochemical characterization of various novel carbon nanotube hybrid systems. The modified optical and also electronic properties are reviewed regarding with respect to the potential for their use as electrode material as well as photoactive components in organic solar cells.

Therefore different kind of carbon nanotubes (HipCO- / CoMoCat-SWCNT) are combined either covalently but also non-covalently with a variety of aromatic molecules such as ferrocene, perylene, flavine or porphycene. Due to the interaction of carbon nanotubes with these aromatic molecules stable hybrid systems are formed. By this the optical as well as the electronic properties of carbon nanotubes can be considerably altered. Nanotubes can act in such systems, both as photochemical active electron acceptors and also as electron donors, which is promising for the use as photoactive components in solar cells. Aside from the mentioned photoinduced electron transfer, another possible reaction of carbon nanotubes with these aromatic molecules is given by chemical p-/ or n-doping. This results from strong electronic interactions with the corresponding aromatic molecules and lead to the strong potential of such nanohybrid systems for new efficient electrode materials.

At the beginning an overview is given about single-walled carbon nanotubes (chapter 1). Fundamental photophysical processes as well as used spectroscopic, microscopic and electro-chemical measurement methods are presented in chapter 2.

Afterwards in chapter 3 different developed spectroelectrochemical measurement techniques are described in detail, which are highly important and crucial for the characterization of charge separated states in carbon nanotube hybrid systems. Chapter 4 includes the topic and objectives of this dissertation.

The aromatic molecules which are combined with carbon nanotubes are introduced in chapter 5. Additional techniques for preparing stable carbon nanotube hybrid systems in suspensions are described in detail. Furthermore, the instruments used for photophysical, microscopic, electrochemical and spectroelectrochemical measurements are listed, including all specifications. This chapter also includes next to the aforementioned sample preparation of nanohybrid systems, the experimental preparation of the samples for the investigation with different kinds of measurement techniques.

Afterwards, in the following two chapters, the obtained scientific results are discussed in detail. In Chapter 6, investigations of a reference system are compared to those of covalently modified carbon nanotubes and discussed specifically. Chapter 7 focuses on the influences and changes of the optical and also electronic properties of carbon nanotubes by several non-covalently attached aromatic molecules. To verify the presence of attractive interactions between SWCNT with aromatic molecules a specific reference system is used. The latter is solely based on a stable suspension of carbon nanotubes in a pure organic solvent. Thereby the resulting differences in the investigated systems are proven to stem from interactions with the added aromatic molecules. In addition in this section the chemical p-doping of carbon nanotubes by a water soluble perylene derivative and a chemical n-doping of nanotubes by a porphcycen derivative can be clearly demonstrated by the use of new spectroelectrochemical measurement methods. Furthermore an oxidative photoinduced electrontransfer reaction between a flavine derivative as electron donor and carbon nanotubes as electron acceptor can be demonstrated successful. However a similar built system shows an energytransfer between the flavine derivative and CoMoCat-SWCNT.

Finally, in chapter 8, a summary about the results about all investigated systems is given.

Kapitel 1

Kohlenstoffnanostrukturen

***C**: Kohlenstoff, Carbon (engl.), Carboneum (lat.)„Kohle“*[1]

Rel. Atommasse:	*12,0107 g/mol*
Ordnungszahl:	*6*
Schmelzpunk:	*3547,1 ºC*
Siedepunkt:	*4830 ºC*
Oxidationsstufen:	*+4 bis -4*
Dichte:	*3,514 g/cm³*
Elektronegativität:	*2,55*
Elektronenkonfiguration:	*[He]2s²2p²*

1.1 Kohlenstoffallotrope

Kohlenstoff findet man in der Natur sowohl in elementarer Form als Diamant und als Graphit wie auch in gebundener Form in chemischen Verbindungen. In seiner anorganischen gebundenen Form kommt er als Carbonat teils im Mineralreich, teils im Pflanzen- und Tierreich, in der Luft und im Wasser vor. Kohlenstoff ist aber auch als gasförmiges Kohlenstoffdioxid Bestandteil der Atmosphäre und ist in organischen Verbindungen der lebenden Natur allgegenwertig.[2]

Die elementaren Formen werden auch Allotrope genannt und bestehen aus mehreren monotropen Modifikationen. So kennt man zwei hochmolekulare kristalline natürliche Formen $\mathbf{C_x}$, den farblosen Diamant mit einer Dichte von 3,51 g/cm³ und den grau metallisch glänzenden Graphit mit einer Dichte von 2,26 g/cm³.[2] Darüber hinaus existieren weitere künstliche, niedermolekulare, zum Teil farbige Modifikationen, wie Fullerene (C_{60}), einwandige Kohlenstoffnanoröhren (SWCNT, *Single-walled Carbon Nanotubes*) bis hin zu mehrwandigen Kohlenstoffnanoröhren (MWCNT, *Multi-walled Carbon Nanotubes*), Graphen, Kohlenstoffzwiebeln, Kohlenstoffnanopartikeln und Nanodiamanten (siehe **Abb. 1.1-1**).[3]

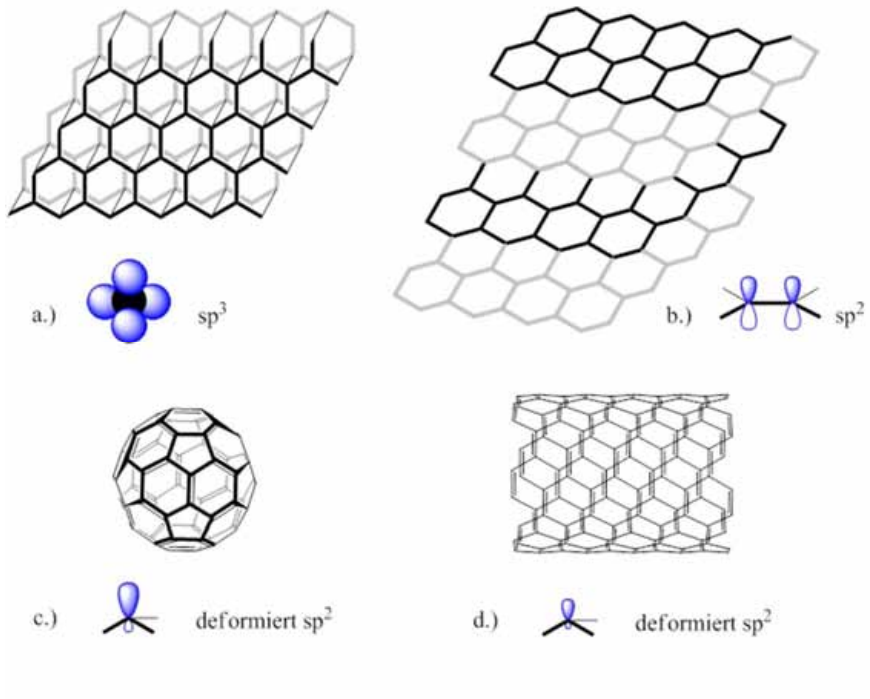


Abb. 1.1-1: *Die aktuell wichtigsten Allotrope des Kohlenstoffs und deren Hybridisierung: Diamant (a), Graphit (b), Fulleren (C_{60}) (c), Kohlenstoffnanoröhren (d).*

Je nach Hybridisierungsgrad des Kohlenstoffs ergeben sich die entsprechenden Modifikationen mit charakteristischen Eigenschaften. In Graphit wie auch im Graphen zum Beispiel liegt eine sp^2-Hybridisierung des Kohlenstoffs vor. Sechs Kohlenstoffatome bilden ein regelmäßiges planares Sechseck und jedes Atom bildet drei σ-Bindungen entlang der Sechseckkanten aus, was für eine sp^2-Hybridisierung spricht. Die Kohlenstoffsechsecke bilden im Graphit und Graphen ein zweidimensionales Gitter in *xy*-Richtung, das als sogenannte Graphenlage bezeichnet wird. Im Graphit sind zudem viele Graphenschichten in *z*-Richtung übereinander angeordnet und interagieren durch schwache *van der Waals*-Wechselwirkungen miteinander. Innerhalb der Graphenlagen befindet sich eine delokalisierte π-Elektronenwolke, die sich wie ein zweidimensionales Elektronengas verhält und dementsprechend für die anisotrope elektrische Leitfähigkeit verantwortlich ist.[3]

Werden in einer Graphenlage einige Sechsringe durch Fünfringe ausgetauscht, so ergibt sich für die zuvor ebene Schichtstruktur eine neue gekrümmte Form. Dies führt bei einer geeigneten Anordnung, nämlich wenn jeder Fünfring von fünf Sechsringen und jeder Sechsring von drei Sechsringen und drei Fünfringen umgeben ist, zu einer dreidimensionalen, kugelförmigen Struktur, dem Fulleren mit seinem bekanntesten Vertreter, dem Buckminster-Fulleren (C_{60}). Die resultierende Hybridisierung des Kohlenstoffs liegt zwischen sp^2 und sp^3.

Eine andere künstliche Modifikation des Kohlenstoffs bildet sich, wenn die Graphenlagen nicht durch Hinzufügen von Fünfecken deformiert werden, sondern die Schichten wie ein Blatt Papier aufgerollt und die Kanten miteinander zu einer Röhre verbunden werden. Es entstehen zylinderförmige Strukturen.[3] Die Hybridisierung variiert stark mit dem im Nanometerbereich liegenden Durchmesser der Röhre. Aufgrund ihrer faszinierenden Eigenschaften auf optischen, wie auch elektronischen und materialwissenschaftlichen Gebiet, sind sie sowohl für die Wissenschaft, als auch für diese Arbeit von größtem Interesse.

1.2 Kohlenstoffnanoröhren

1991 berichtete erstmals Sumio Iijima über neue Kohlenstoffstrukturen, welche die Form von nadelförmigen Röhren im Nanometerbereich hatten.[4] In **Abb. 1.2-1** sind Transmissionselektronenmikroskopaufnahmen von Kohlenstoffnanoröhren mit verschiedenen Durchmessern abgebildet. Diese Nanoröhren waren auf aromatischen Sechsringen basierende konzentrische Graphenzylinder. Die Enden der Röhren können durch Einbinden von Fünfringen in das Sechsringgerüst in Form von Kappen geschlossen sein. Man unterscheidet je nach Anzahl der Graphenzylinder der Röhren zwischen einwandigen Kohlenstoffnanoröhren (*SWCNT*) und mehrwandigen Kohlenstoffnanoröhren (*MWCNT*). In den MWCNT ist eine zentrale Röhre mit einem nanometerskalierten Durchmesser von weiteren Graphenschichten umgeben.[3]

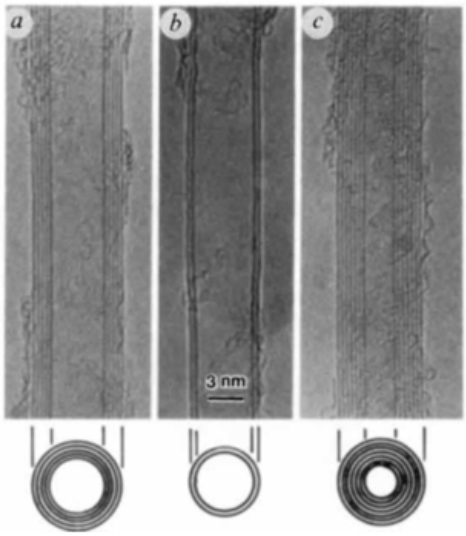


Abb. 1.2-1: *Transmissionselektronenmikroskop-Aufnahmen von Kohlenstoffnanoröhren: (a) mit 5 Graphenschichten (∅ = 6,7 nm), (b) zwei Schichten (∅ = 5,5 nm), (c) 7 Schichten (∅ = 6,5 nm).*[4]

Die Kohlenstoffnanoröhren besitzen einige strukturelle Gemeinsamkeiten mit Fullerenen und kommen wie diese nicht als Allotrop des Kohlenstoffs in der Natur vor. Sie sind eine künstliche durch diverse Synthesetechniken erschaffene Form des Kohlenstoffs. Die Kappen der geschlossenen Nanoröhren werden teilweise durch Fullerenfragmente gebildet. Wohingegen die Bindungen in einer Röhre auf den gleichen Anordnungen wie in einer Graphenlage beruhen.

Dementsprechend ist die Struktur des Gitternetzes einer Kohlenstoffnanoröhre eng mit der einer Graphenebene verwandt (siehe **Abb. 1.1-1**). Die Hybridisierung des Kohlenstoffs ist abhängig von der Krümmung der Graphenlage und ist ähnlich der von Fullerenen. Kohlenstoffnanoröhren weisen durch ihre zylindrische Form besondere mechanische sowie elektronische Eigenschaften auf. Durch diese interessanten Eigenschaften und das damit verbundene Anwendungspotential waren sie, insbesondere die einwandigen Kohlenstoffnanoröhren, ein Schwerpunkt dieser wissenschaftlichen Arbeit. Zwei Strukturen sowohl von kovalent funktionalisierten (siehe **Abb. 1.2-2, links**), als auch von nicht-kovalent funktionalisierten SWCNT sind in **Abb. 1.2-2** (**rechts**) dargestellt.

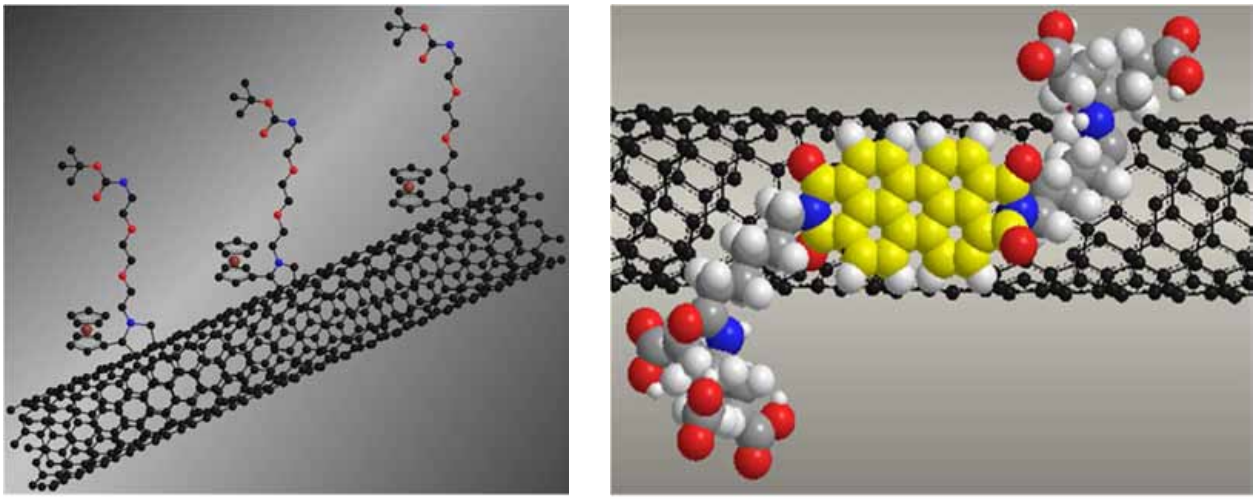


Abb. 1.2-2: *Kovalent funktionalisierte SWCNT (links) und nicht-kovalent funktionalisierte SWCNT (rechts).*

Eine besondere Herausforderung stellte es dar, diese gezielt und detailliert mittels verschiedenster spektroskopischer und elektrochemischer Methoden zu charakterisieren. Folglich wird in den folgenden Unterkapiteln und im Ergebnissteil der Arbeit ausschließlich vertiefend auf die einwandigen Kohlenstoffnanoröhren und die durch Wechselwirkung mit anderen Molekülen erzeugten nanostrukturierten Hybridsysteme eingegangen.

.

1.3 Einwandige Kohlenstoffnanoröhren

Eine Nomenklatur der Kohlenstoffnanoröhren ist nach IUPAC aufgrund der enormen Anzahl der von über hunderttausend Kohlenstoffatomen nicht möglich. Die Klassifizierung erfolgt daher nach einem System, welches auf der unterschiedlichen strukturellen Beschaffenheit der aufgerollten Graphenlagen der Röhren beruht und so eine Einteilung in drei Klassen ermöglicht. Auf einer Graphenlage existieren zwei Vorzugsorientierungen, die entlang der Einheitsvektoren $\vec{a}_1$ und $\vec{a}_2$ der zweidimensionalen Elementarzelle des hexagonalen Gitters verlaufen (siehe **Abb. 1.3-1, links**). Wird die Graphenschicht entlang $\vec{a}_1$ bzw. entlang dem Aufrollvektor $\vec{c}$ zwischen $\vec{a}_1$ und $\vec{a}_2$ aufgerollt, entstehen *Zickzack*-, *Sessellehnen*- oder *chirale* Nanoröhren (siehe **Abb. 1.3-1**, **rechts**).[3]

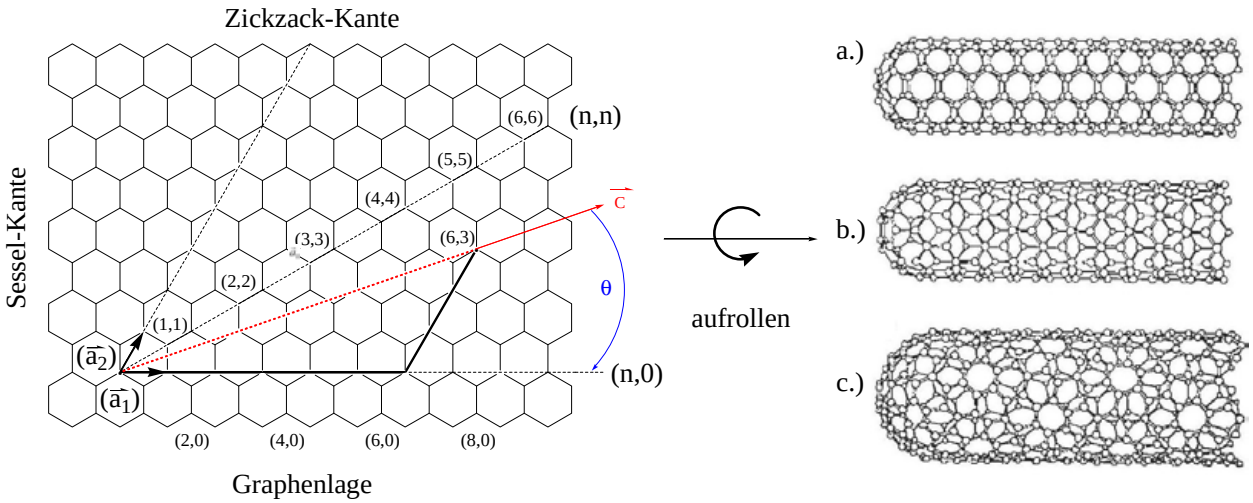


Abb. 1.3-1: *Beispiel für die Konstruktion einer Kohlenstoffnanoröhre als (a) Zickzack-Röhre (6,0), (b) Sessellehnen-Röhre (6,6), oder (c) chirale Röhre (6,3).*[5]

- Bei *Zickzack*-Nanoröhren (engl. *zigzag carbon nanotube*) (**Abb. 1.3-1**, (**a)**) erfolgt das Aufrollen der Graphenlage entlang eines Einheitsvektors $\vec{a}_1$ des hexagonalen Graphengitters. Die Enden bilden den perfekten Abschluss einer zickzackförmigen Kante. Für *Zickzack*-Nanoröhren ist der Chiralitätswinkel $\phi = 0°$ und für einen Parameter des Deskriptorenpaares (*n*,*m*) gilt ebenfalls n oder m = 0. Dieser Typ von Nanoröhren hat halbleitenden Charakter und eine Bandlücke von 0,5 bis 1,0 meV.[6]

- Bei *Sessellehnen*-Nanoröhren (engl. *armchair carbon nanotube*) (siehe **Abb. 1.3-1**, **(b)**) ist die Graphenlage im Vergleich zu den *Zickzack*-Nanoröhren um 30° gedreht, so dass als Abschluss eine Kante aus den Seiten der letzten Sechsringreihe entsteht. Der Chiralitätswinkel ϕ ist 30° und für das Deskriptorenpaar (*n,m*) gilt n = m. Diese Art Kohlenstoffnanoröhren weisen einen metallischen Charakter auf und besitzen daher keine Bandlücke.

- *Chirale* Nanoröhren (siehe **Abb. 1.3-1**, **(c)**) sind ebenfalls halbleitende Nanoröhren. Der Chiralitätswinkel, um den die Graphenlage vor dem Aufrollen gedreht wird besitzt Werte zwischen 0 und 30°. Folglich bildet sich eine spezifische Chiralität der Nanoröhren aus. Diese ist dadurch gekennzeichnet, dass sich eine Linie entlang des Einheitsvektors $\vec{a}_1$ auf der Röhre spiralförmig um diese windet. Für das Deskriptorenpaar (*n,m*) gilt $n \neq m$ und $n, m \neq 0$.

Als effektive Notation für Kohlenstoffnanoröhren hat sich die Methode nach *Dresselhaus* erwiesen.[7] Ausgehend von den Einheitsvektoren des Graphengitters wird jeder Punkt auf der Graphenlage als Linearkombination der beiden Einheitsvektoren $\vec{a}_1$ und $\vec{a}_2$ beschrieben. Die Benennung erfolgt mit Hilfe des Deskriptorenpaares (*n,m*), die die genaue Aufrollrichtung und Größe des Nanoröhren angeben. Nach der **Gleichung 1.1** lässt sich der Umfang jeder Kohlenstoffnanoröhre über den Umfangsvektor $\vec{C}$ und das Deskriptorenpaar (*n,m*) berechnen.

$$\vec{C} = n \cdot \vec{a}_1 + m \cdot \vec{a}_2 \quad (n \geq m) \qquad \textbf{1.1}$$

Jedes Paar (*n,m*) definiert den Durchmesser, sowie die Orientierung und die Chiralität einer Röhre, womit die Struktur eindeutig bestimmt ist. Für einwandige Kohlenstoffnanoröhren ergibt sich in der Regel ein Durchmesser von 0,4 bis 5,0 nm.[8]

1.3.1 Synthese von Kohlenstoffnanoröhren

Seit der Entdeckung der Kohlenstoffnanoröhren 1991 wurden in den letzten Jahren viele diverse Techniken für die Herstellung von Nanoröhren entwickelt. Manche dieser Methoden sind bereits aus anderen Synthesen bekannt, wie zum Beispiel die Laserablation [9], *CVD* (Chemische Gasphasenabscheidung) [10] oder die Lichtbogenmethode [11], [12] bei der Fullerensynthese. Es entstehen bei diesen Prozessen auch verschiedene Typen von Nanoröhren (SWCNT, MWCNT) als Nebenprodukte. Durch eine geeignete Modifikation, wie dem Zusatz eines Katalysators (Kobalt, Nickel), ist es jedoch möglich, bevorzugt SWCNT herzustellen. Zusätzlich zu diesen bekannten Methoden wurden hier auch gezielt neue Syntheserouten entwickelt.

Basierend auf dem *Boudouard*-Gleichgewicht: $2\ CO\ (g) \xrightarrow{[Fe]} CO_2\ (g) + C\ (CNT)$ disproportioniert bei dem HipCO-Prozess (Hochdruck-Kohlenstoffmonoxid-Prozess) Kohlenstoffmonoxid mit Hilfe eines Eisenpentacarbonyl-Katalysators thermisch in einem Pyrolyseofen (T = 1050 °C, p(CO) = 30 atm) zu Kohlenstoffnanoröhren und Kohlenstoffdioxid. Aber auch amorpher Kohlenstoff und weitere Allotrope bilden sich bei diesem Prozess. Zudem sind die entstehenden Produkte zum Teil mit Eisenkatalysator verunreinigt.[13] Die Größen- und Durchmesserverteilung dieser Nanoröhren wird durch den CO-Gasdruck bestimmt. Der kleinste bzw. größte Durchmesser für HipCO-SWCNT beträgt 0,7 nm bzw. 2,7 nm und das Verhältnis von metallischen zu halbleitenden Röhren beträgt: 40:60 %.[14]

Ähnlich dem HipCO-Prozess beruht auch beim CoMoCat-Prozess (Kobalt-Molybdän-Katalyse-Prozess) die Bildung der Kohlenstoffnanoröhren auf der Disproportionierung von Kohlenstoffmonoxid an einem Katalysator. Der Unterschied jedoch ist, dass zum einen der Katalysator ein Gemisch der beiden Übergangsmetalle Kobalt (Co) und Molybdän (Mo) ist und zum anderen der Prozess bei 700-950 °C und einem CO-Gasdruck von 1-10 atm erfolgt. Die so synthetisierten CoMoCat-SWCNT weisen eine relativ hohe Reinheit von über 90 % auf. Zudem besitzen sie einen hohen Anteil an halbleitenden Nanoröhren mit durchschnittlich über 80 % sowie einer schmalen Röhrendurchmesserverteilung von 0,9 ± 0,1 nm.[15]

Eine Gemeinsamkeit aller Methoden besteht darin, dass sich immer Produktgemische von Nanoröhren mit unterschiedlichen Längen, Geometrie und Durchmessern bilden. Zudem entstehen bei der Synthese Nebenprodukte und Verunreinigungen, wodurch eine Aufreinigung wie in der Literatur beschrieben wird meist notwendig ist.[3]

1.3.2 Elektronische Bandstruktur und Eigenschaften von Kohlenstoffnanoröhren

In der Diskussion der physikalischen und spektroskopischen Eigenschaften der einwandigen Kohlenstoffnanoröhren beschreibt man stets ein Gemisch aus verschiedensten Nanoröhren, welche verschiedene Chiralitäten, Durchmesser, Längen, Defektstellen und elektronische Eigenschaften (halbleitend oder metallisch) aufweisen.

Es ist schwierig, eine homogene Suspension von nur einer Röhrenart zu präparieren. Vielmehr kann man durch diverse Methoden eine gezielte Anreicherung von Nanoröhren erreichen. So werden meist spezielle Additive (SDBS, Natriumcholat, u.a.) mit einer hohen selektiven Affinität bzgl. einer Röhrenart für die Präparation einer stabilen Suspension verwendet. Anschließend wird diese Suspension durch DGU (Dichte-Gradienten-Ultrazentrifugation) nach den verschiedenen Röhrendurchmessern aufgetrennt.[16],[17] Die entsprechende Fraktion mit den angereicherten Röhren kann danach entnommen werden.

1.3.2.1 Elektronische Eigenschaften

Die Beschreibung der elektronischen Struktur der Kohlenstoffnanoröhren ist äußerst komplex. Es gibt zwei mögliche Betrachtungsweisen. Auf der einen Seite die festkörperphysikalische Betrachtungsweise mit Zustandsdichtefunktionen und Bänderstrukturen in den *Brillouin*-Zonen des zweidimensionalen Graphens und auf der anderen Seite den chemischen Ansatz, in dem Molekülorbitale speziell die Grenzmolekülorbitale und das π-System betrachtet werden. In beiden Fällen sind der Durchmesser und die Aufrollung der Graphenschicht der Nanoröhre entscheidend für die Beschreibung des elektronischen Verhaltens.[18] Der nanometerskalierte Durchmesser der Röhre verleiht dieser die Eigenschaften eines quasi-eindimensionalen molekularen Drahts, wobei die Aufrollrichtung der Graphenlage die Bänderanordnungen in den Kohlenstoffnanoröhren prägt.[3],[19]

Die ungefähre energetische Bandstruktur der SWCNT kann praktisch durch eine einzige Graphenlage beschrieben werden. Graphen gehört an sich zu den Halbleitern, besitzt jedoch keine natürliche Bandlücke. Es existieren bei sechs Quantenzuständen Überschneidungen in der Bandstruktur des Graphens von besetzten π- und unbesetzten π*-Energiebändern (Valenz- und Leitungsband), den sogenannte K-Punkten (siehe **Abb. 1.3-2**). Diese K-Punkte stellen das Fermi-Niveau dar.

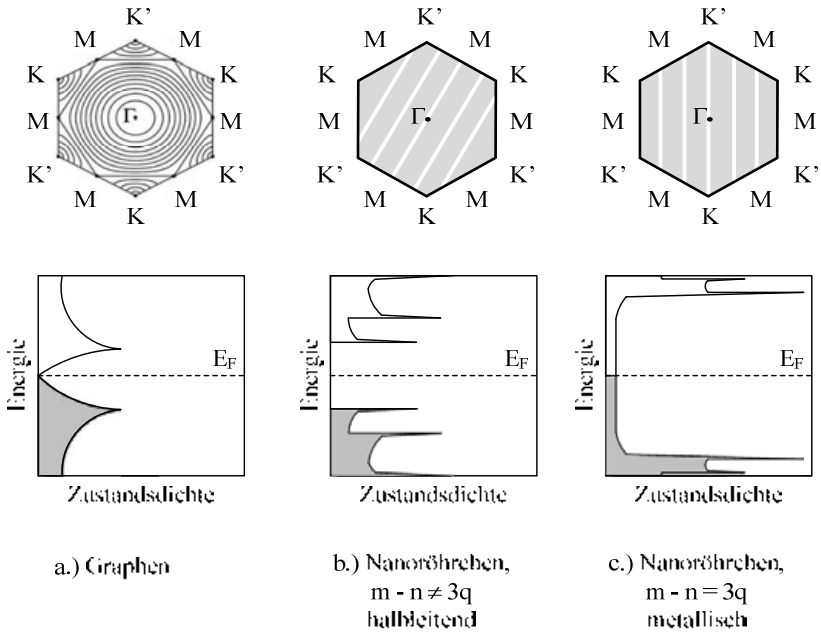


Abb. 1.3-2: *Darstellung der erlaubten Zustände der Brillouin-Zonen mit den korrespondierenden Zustandsdichteverteilungen*[3].

Je nach Aufrollen der Nanoröhre und somit in direkter Abhängigkeit von den Strukturparametern n und m, bilden sich metallische oder halbleitende Eigenschaften aus. Wenn ein K-Punkt Bestandteil eines erlaubten Quantenzustand ist, weisen die Röhren einen metallischen Charakter auf und es gilt: $n = m$ oder $(n - m) \bmod 3 = 0$. Sollten die möglichen Quantenzustände keinen K-Punkt aufweisen, wird eine Bandlücke erzeugt, wodurch die Nanoröhre halbleitenden Charakter besitzt. Dies gilt für den Fall: $(n - m) \bmod 3 \neq 0$.

Hilfreich für das Verständnis der elektronischen Zustände in SWCNT ist das Konzept der Zustandsdichtefunktionen (DOS, *Density of States*). Diese beschreiben die Anzahl der erlaubten elektronischen Zustände in einem bestimmten Energieintervall. In Atomen und einzelnen Molekülen haben die Zustände diskrete Werte, größere Strukturen werden jedoch besser durch Bänder beschrieben. Innerhalb der DOS treten, aufgrund der großen Anzahl an Zuständen mit sehr geringen Energieunterschieden, Anomalien auf. Die dabei entstehenden Spitzen werden bei eindimensionalen Strukturen, wie SWCNT, als *van-Hove*-Singularitäten bezeichnet (siehe **Abb. 1.3-2**, **unten**). Die Energiedifferenz zwischen den ersten beiden *van-Hove*-Singularitäten ist die Bandlücke in halbleitenden Nanoröhren mit dem entsprechenden Fermi-Niveau (E_F) dazwischen. Dagegen existiert durch die Bandstruktur in metallischen Röhren keine Bandlücke. Die *van-Hove*-Singularitäten sind dennoch vorhanden, besitzen jedoch einen großen Abstand zueinander.

1.3.2.2 Spektroskopische Eigenschaften

Die künstlichen Kohlenstoffallotrope haben zum Teil aufgrund ihrer elektronischen und strukturellen Gemeinsamkeiten große Ähnlichkeiten. Die Spektren von Kohlenstoffnanoröhren sind die Summe aus den charakteristischen Banden für die jeweilige SWCNT. Es resultieren Überlagerungen der Einzelsignale in Form von Bandenverbreiterungen. Eine Kombination von verschiedenen spektroskopischen Methoden ermöglicht es dennoch viele Informationen zu erhalten. Voraussetzung dafür ist das Vorliegen einer hohen Anzahl von entbündelten Röhren, was über verschiedene Mikroskopieverfahren (*AFM, TEM*) überprüft werden kann.

Schwingungsspektroskopie, speziell die Ramanspektroskopie, liefert wichtige Informationen über das Vorhandensein und die Qualität von Kohlenstoffnanoröhren in einer Probe. So sind die radialen Schwingungen aller Kohlenstoffatome senkrecht zur Röhrenachse, die sogenannten *RBM*-Banden (*Radial Breathing Mode*), im Bereich zwischen 100 und 350 cm^{-1} typischen Ramanbanden der Kohlenstoffnanoröhren. Sie geben Auskunft über die Zusammensetzung bzgl. der elektronischen Eigenschaften und die Durchmesser der resonant angeregten Nanoröhren. Nach **Gleichung 1.2** lässt sich der Durchmesser berechnen:[20]

$$d_{SWCNT}[nm] = \frac{234\ nm \cdot cm^{-1}}{\tilde{\nu}_{Raman}[cm^{-1}]} \qquad \textbf{1.2}$$

Zudem können in dem Bereich zwischen 1300 bis 1350 cm^{-1} über die *D*-Bande (*Disorder Mode*) Informationen bezüglich Strukturdefekten und Deformationen im Graphengitter der Kohlenstoffnanoröhren erhalten werden. Eine weitere charakteristische Ramanbande ist die *G-Bande* (*Graphen Mode*) zwischen 1550 und 1600 cm^{-1}. Sie spaltet sich in die Röhrendurchmesser abhängige G^--Bande bei 1550 cm^{-1} und die G^+-Bande bei 1590 cm^{-1} auf, die einer Schwingung parallel zur Röhrenachse entspricht. Die Frequenzen der G^+- wie auch der *G'*-Bande bei 2550 cm^{-1}, die ein Oberton der *D*-Bande ist, weisen eine Abhängigkeit bzgl. Ladungtransfer- und Dotierungseffekten von Elektronendonoren oder Elektronenakzeptoren auf.[20]

Absorptions- und Emissionsspektroskopie, insbesondere im nahen Infrarotbereich (*NIR*), tragen erheblich zur Charakterisierung und Bestimmung der Nanoröhren bei, wie der (n,m) Parameter oder der Bestimmung des Fermi-Niveaus. Die Absorptionsbanden entstehen durch erlaubte Übergänge zwischen symmetrischen *van-Hove*-Singularitäten, deren Energiedifferenz ΔE_{ii} der Absorptionsenergie entspricht.

Die Lage der Absorptionsbanden ist von dem Durchmesser und dem Chiralitätswinkel abhängig, wodurch sich die Absorptionsspektren in drei wesentliche Bereiche für Übergänge aufspalten. Der erste Bereich wird den E_{11}-Übergängen (S_{11}) der halbleitenden Kohlenstoffnanoröhren zugeordnet

und erstreckt sich energetisch über den spektralen NIR-Bereich. Diese Übergänge erfolgen symmetrieerlaubt zwischen der ersten *van Hove*-Singularität unterhalb und der ersten *van Hove*-Singularität oberhalb des Fermi-Niveaus. Die zweiten Absorptionsübergänge, die sogenannten E_{22}-Übergänge (S_{22}) der halbleitenden Nanoröhren bilden den zweiten Teil im roten Spektralbereich des Absorptionsspektrums und erfolgen zwischen den zweiten *van Hove*-Singularitäten. Im UV- bis blauen Spektralbereich befindet sich der dritte Bereich mit den energetisch höchsten Anregungsenergien, die den Übergängen der metallischen Nanoröhren zugeordnet werden (siehe **Abb. 1.3-3**, **links**).[3]

Die Emission resultiert aus der Bandlücke der S_{11} Übergänge von halbleitenden Nanoröhren. Aus der 2D Projektion, der Auftragung von Emissionsspektren bei diversen Anregungswellenlängen, wird die Verteilung der verschiedenen SWCNT ersichtlich und die entsprechenden Nanoröhren können dadurch bestimmt werden (siehe **Abb. 1.3-3**, **rechts**).[6] Hierbei ist es besonders wichtig, dass vorwiegend entbündelte Röhren in der Suspension vorliegen, da sonst aufgrund von Selbstabsorption innerhalb der Bündel eine Auslöschung der Emission erfolgt.

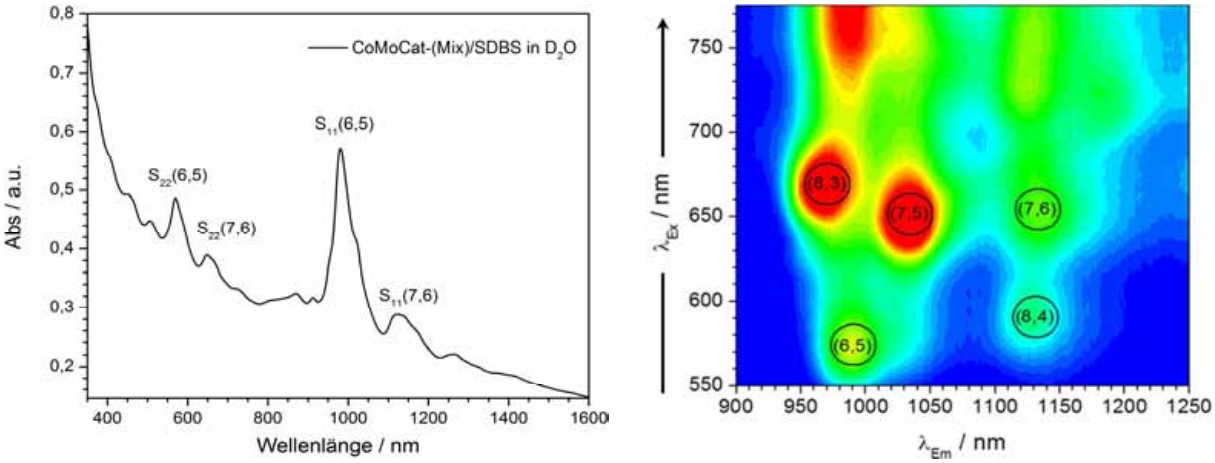


Abb. 1.3-3: *CoMoCat/SDBS in D_2O: Absorption (links) und 2D NIR-Emission (rechts).*

Neben der stationären Spektroskopie geben spezielle Messmethoden der fs Laser-Ultrakurzzeitspektroskopie einen tieferen Einblick in die Dynamik von photochemischen Wechselwirkungen von SWCNT mit Elektronendonor- oder Elektronenakzeptormolekülen und Exzitonenlebenszeiten. Aber auch Aussagen bzgl. der Wechselwirkung der Röhren mit anderen Röhren (Bündel) lassen sich damit treffen.[21]-[23]

1.3.3 Funktionalisierungen und Hybrid-Strukturen

Nicht nur bei den Herstellungsverfahren sind große Ähnlichkeiten zwischen Kohlenstoffnanoröhren und Fullerenen vorhanden, auch viele bekannte Reaktionen aus der Fullerenchemie können für die Seitenwand- und Endkappenfunktionalisierung der Röhren angewandt werden. Die Reaktivität der Röhren ist jedoch aufgrund der geringeren Krümmung und dem damit verbundenen unterschiedlichen Hybridisierungsgrad gegenüber den Fulleren deutlich geringer.[3],[24]

Funktionalisierungen der Seitenwand erfolgen hauptsächlich mittels Reaktionen, die entweder das bestehende π-System der Nanoröhren angreifen oder radikalische Defektstellen im π-System ausnutzen, wie radikalische Additionsreaktionen (Hydrierungen, Halogenierungen), Zykloadditionsreaktionen ([3+2], [4+2]) [24] oder speziell die 1,3-dipolare Zykloaddition, auch Prato-Reaktion genannt.[25],[26] Kovalente Funktionalisierungen der SWCNT sind jedoch schwieriger durchzuführen als nicht-kovalente, weil die Löslichkeit der Röhren in Lösungsmitteln sehr gering bis überhaupt nicht möglich ist.[24],[27] Durch kovalente Funktionalsierungen steigt der Anteil an sp^3-hybridisierten Kohlenstoffatomen im π-System. Dies verändert, je nach Funktionalisierungsgrad, stark die elektronischen Eigenschaften der SWCNT bis hin zum Verlust der geordneten Bandstruktur und damit der optischen Übergänge.

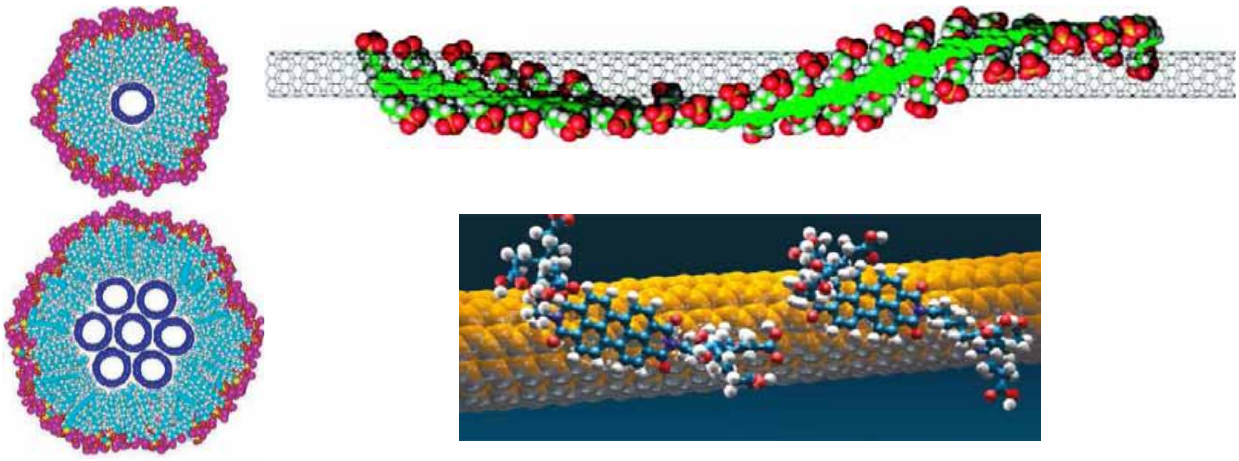


Abb. 1.3-4: *SWCNT/SDS Mizellen (links),[28] SWCNT/Polymer (oben rechts) [31] und SWCNT/Perylendiimid (unten rechts).[38]*

Eine effiziente alternative Methode zur Herstellung von Kohlenstoffnanoröhren-Hybriden ist deshalb die nicht-kovalente Funktionalisierung. Hierbei werden im Allgemeinen keine zusätzlichen Defektzentren (sp^3-Kohlenstoffe) im π-System erzeugt. Die Wechselwirkung der Moleküle mit den SWCNT kann über Mizellenbildung [29],[30] (siehe **Abb. 1.3-4**, **links**), helikales Umschließen der Röhre mittels Polymer [31],[32] (siehe **Abb. 1.3-4**, **oben**) oder *DNS* (Desoxyribonukleinsäure) [33], oder aber gezielt über π-π-Interaktionen mit anderen aromatischen Systemen stattfinden (siehe **Abb. 1.3-4**, **unten**).[34]-[36]

Je nach Art und Stärke der Wechselwirkung kann durch die Wahl des wechselwirkenden Moleküls die elektronische Struktur der Nanoröhre beeinflusst werden. Selbst eine chemische Dotierung der SWCNT kann durch diese Art der Funktionalisierung erzeugt werden.[37],[38]

1.3.4 Anwendungen

Die außergewöhnlichen Eigenschaften der Kohlenstoffnanoröhren machen dieses Material zu einem äußerst interessanten Ausgangsstoff für verschiedenste Anwendungen in vielen Bereichen der Technik. In der Elektrotechnik werden sie als nanoskalierte, leistungsstärkere und energiesparsamere Feldeffekt-Transistoren, aber auch als Nanoelektroden eingesetzt.[39]-[42] SWCNT werden auch intensiv in der Sensor- und Messtechnik eingesetzt, z.B. in Form von Messsonden für Moleküle oder als hochempfindlicher Signalgeber an den Enden der Spitzen in der Kraftmikroskopie für hochauflösende Oberflächencharakterisierungen. Sie werden aber auch als Umweltsensoren für Druck oder Strömungen und in Form chemischer Sensoren für die Bestimmung von sehr geringen Molekülkonzentrationen bis in den ppm Bereich verwendet.[3],[40]

Die Möglichkeit, dass SWCNT sowohl als Elektronendonor als auch als Elektronenakzeptor reagieren können, macht sie besonders interessant als Lichtsammel- oder Elektrodenmaterial für Solarzellen.[42]-[44]

Daneben finden sie auch direkt Anwendung in der Industrie als Verbundwerkstoff oder als Speichermedium für Wasserstoff und, aufgrund ihrer großen Oberfläche, als Trägermaterial für heterogene Katalysatoren. [39],[40]

Kapitel 2

Grundlagen der Photochemie und Charakterisierungsmethoden

In dem nachfolgenden Kapitel wird auf die Grundlagen der Photochemie und der in dieser Arbeit verwendeten diversen spektroskopischen, mikroskopischen und elektrochemischen Messmethoden eingegangen. Diese Grundlagen und das Verständnis der Techniken sind für die spezifische Charakterisierung der optischen, wie auch elektronischen Eigenschaften der neuartigen nanostrukturierten Systeme notwendig.

2.1 Grundlagen der Photochemie

In photochemischen Reaktionen wird im Allgemeinen die gesamte für die Umsetzung notwendige Energie durch Strahlung in Form von sichtbarem oder ultraviolettem Licht zugeführt. Das betreffende Molekül geht dabei in einen neuen, angeregten Zustand über, der sich grundlegend vom Grundzustand unterscheiden kann. Für jede Verbindung kann nur ein Grundzustand existieren, während mehrere energetisch höherliegende, angeregte Zustände möglich sind. Dadurch ist der Umfang der Reaktionen im photochemisch angeregten Zustand größer als im Grundzustand, indem nur rein thermisch initiierte Reaktionen stattfinden. Photochemische Reaktionen werden daher durch Absorption von Strahlung mit geeigneter Energie ausgelöst, wodurch sich vor allem die Energiezustände und die Aufenthaltsbereiche der Elektronen ändern.[45]

2.1.1 Jablonski Diagramm

Photophysikalische Prozesse, wie die elektronische Anregung oder Schwingungs- und Rotationsanregungen, sowie mögliche Deaktivierungen eines Moleküls sind anschaulich mit Hilfe des *Jablonski Diagramms* [45] beschreibbar. Dieses vereinfachte Diagramm zeigt die unterschiedlichen elektronischen und Schwingungszustände in einem Molekül, sowie die möglichen Übergänge zwischen diesen Zuständen (siehe **Abb. 2.1-1**).

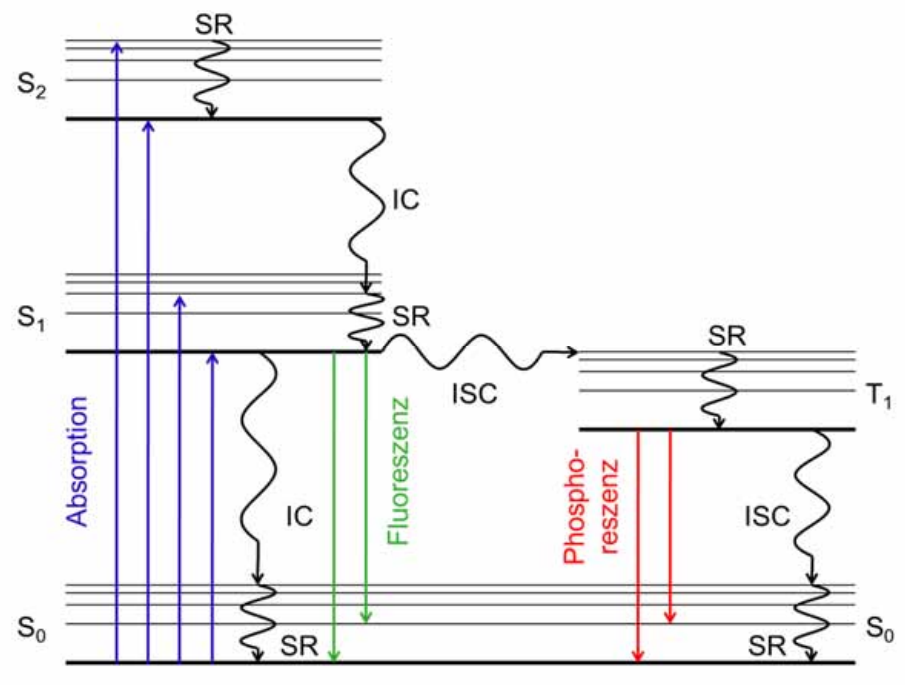


Abb. 2.1-1: *Vereinfachtes Jablonski Diagramm.*

Durch Absorption von Lichtquanten geeigneter Energie gelangt ein Molekül mit einer geraden Zahl von Elektronen unter Erhalt der Spinmultiplizität vom energetischen Grundzustand S_0 in einen höheren angeregten Singulettzustand S_n ($n \geq 1$). Dieser Vorgang erfolgt zeitlich innerhalb von 10^{-15} - 10^{-14} Sekunden. Somit ist dieser Prozess etwa einen Faktor 10 schneller als die Kernschwingung, so dass sich der Abstand der Kerne während der Elektronenanregung praktisch nicht ändert (*Born-Oppenheimer Näherung*).[46] Aus diesen, in der Regel schwingungsangeregten höheren Singulettzuständen erfolgt eine sehr schnelle strahlungslose Deaktivierung (Innere Umwandlung, *IC* / Schwingungsrelaxation, *SR*) unter Abgabe von Wärme an die Umgebung oder Wärmedissipitation innerhalb größerer Moleküle, so dass rasch der Schwingungsgrundzustand des S_1-Zustandes erreicht wird (vergleiche **Abb. 2.1-1**). Die Energie dieses Zustandes kann entweder strahlungsbehaftet als Fluoreszenz oder strahlungslos abgegeben werden. Eine Form der strahlungslosen Deaktivierung ist der Übergang in den Triplettzustand T_1, der gewöhnlich nicht durch Lichtabsorption $S_0 \rightarrow T_1$ erhalten werden kann, da dieser Übergang „Spin-verboten“ ist. Der Übergang $S_1 \rightarrow T_1$ wird als Interkombination (*ISC, Intersystem Crossing*) bezeichnet und erfolgt zwar unter dem Spin-Verbot, ist aber energetisch möglich. In vielen Fällen ist dieser Deaktivierungspfad auch bedeutend schneller als der strahlungslose Übergang $S_1 \rightarrow S_0$ der Inneren Umwandlung (*IC*). Im T_1-Zustand besitzen die beiden energetisch am höchsten liegenden Elektronen parallelen Spin. Aufgrund des ebenfalls spinverboten Übergangs $T_1 \rightarrow S_0$ hat der T_1-Zustand eine viel längere Lebensdauer als der S_1-Zustand. Der strahlungsbehaftete Übergang aus dem T_1-Zustand in den elektronischen Grundzustand S_0 wird als Phosphoreszenz bezeichnet.[45]

2.1.2 Photoinduzierter Energie- und Elektronentransfer

Neben den zuvor erwähnten *intramolekularen* Deaktivierungsprozessen können auch *intermolekulare* Prozesse die Lebenszeit bzw. Population des angeregten Zustandes verändern. Die Summe all dieser Prozesse, die im Allgemeinen die Fluoreszenzintensität verringern, wird als Fluoreszenzlöschung bezeichnet. Eine Möglichkeit der Fluoreszenzlöschung ist die *statische Löschung*, bei der der gebildete Komplex nicht fluoreszierend wieder zerfällt. Daneben können aber auch Veränderungen in der molekularen Wechselwirkungen, wie molekulare Reorganisation, Energie- und Elektronentransfer, Photoreaktionen aus angeregten Zuständen oder Komplexbildungsreaktionen im Grundzustand erfolgen, welche als Kollisionslöschung oder *dynamische Löschung* zusammengefasst werden. Dabei treten neue Fluoreszenzbanden mehr oder weniger intensiv in Erscheinung.[46]

Die dynamische Löschung erfolgt diffusionskontrolliert, wodurch die Wahrscheinlichkeit für das Aufeinandertreffen des Löschermoleküls mit dem angeregten Fluorophor von verschiedenen Variablen, wie z.B. der Temperatur, dem molekularen Stoßquerschnitt oder der Lebenszeit des angeregten Zustandes des Fluorophors abhängig ist. Die anschließende Deaktivierung des angeregten Fluorophors (Donor, *D**) erfolgt strahlungslos entweder durch einen Energie- oder einen Elektronentransfer zum Löscher (Akzeptor, *A*) im elektronischen Grundzustand.

Es gibt diverse Mechanismen, über die ein Energietransfer vom elektronisch angeregten Molekül zu einem im Grundzustand vorliegenden Löscher stattfinden kann:[46]

- Bei dem Anregungsenergietransfer (*excitation energy transfer*, *EET*) erfolgt der Energietransfer vom angeregten Donormolekül (*D**) zu einem Akzeptormolekül (*A*) im Grundzustand nach folgendem Mechanismus:

  Heterotransfer: $D^* + A \rightarrow D + A^*$ A ist Molekül einer anderen Spezies

  Homotransfer: $D^* + D \rightarrow D + D^*$ A = D: Moleküle der gleichen Spezies

  Wegen der physikalischen Einfachheit wird dieser Mechanismus auch als *trivialer Mechanismus* bezeichnet:

  $$D^* \rightarrow D + h\nu$$

  $$h\nu + A \rightarrow A^* \text{ oder } h\nu + D \rightarrow D^*$$

- Der Resonanzenergietransfer-Mechanismus (*RET*) ist eine Form der Energieübertragung, bei der einer Wechselwirkung zwischen dem Donor- und Akzeptormolekül erfolgt sowie einer spektralen Überlappung der Emission des Energiedonors und der Absorption des Energieakzeptors notwendig ist. Durch diese Konstellation ist eine Kopplung von Schwingungsübergängen des Donors mit energetisch identischen Übergängen des Akzeptors möglich, wodurch diese in Resonanz zueinander stehen und ein Energietransfer möglich ist.

  Die Art der Wechselwirkung der Moleküle bestimmt den eigentlichen Energieübertragungsmechanismus. Man unterscheidet:

  - Der **Förster Mechanismus** basiert auf *Coulomb-Wechselwirkungen*, die auf weitreichenden Dipol-Dipol Interaktionen und auf kurz distanzierten multipolaren Wechselwirkungen beruhen.

- Der **Dexter Mechanismus** basiert auf molekularen Wechselwirkungen mit *intermolekularen Orbitalüberlappungen*, somit auf Ladungsresonanzinteraktionen. Diese sind jedoch ausschließlich kurzreichweitig und die Effizienz nimmt exponentiell mit dem Abstand der interagierenden Moleküle ab. Ein Elektronen-Austausch kann jedoch bei diesem Mechanismus nicht ausgeschlossen werden.

Der *Singulett-Singulett-Energietransfer-Mechanismus* kann sowohl über Coulomb-Wechselwirkungen, wie auch über intermolekulare Orbitalüberlappungen erfolgen:

$$^1D^* + {}^1A \rightarrow {}^1D + {}^1A^*$$

Wohingegen der *Triplett-Triplett-Energietransfer-Mechanismus* nur auf intermolekularen Orbitalüberlappungen beruht:

$$^3D^* + {}^1A \rightarrow {}^1D + {}^3A^*$$

Neben den diversen Energietransfer-Mechanismen kann die Emission aber auch durch einen weiteren, durch Licht stimulierten Prozess gelöscht werden, den sogenannten photoinduzierten Elektronentransfer (*PET*). In der natürlichen Photosynthese spielt dieser Vorgang eine wesentliche Rolle. Dabei wird die von Lichtsammelstrukturen (z.B. Chlorophyll) aufgenommene Energie der Sonne über Transferkaskaden und verschiedene chemische Reaktionen in biochemische Energie in Form der organischen Moleküle ATP und NADPH umgewandelt.

Basierend auf der Arbeit von MARCUS und HUSH [48], wofür 1992 Marcus mit dem Nobelpreis für Chemie ausgezeichnet wurde,[49] konnte der Elektrontransfer qualitativ mit Hilfe thermodynamischer Größen beschrieben werden. Die dafür benötigten Redoxpotentiale müssen durch elektrochemische Messmethoden bestimmt werden (siehe **Kapitel 2.4**).

Für den PET sind zwei Reaktionspfade möglich:[46]

- *Oxidativer Elektrontransfer* (siehe **Abb. 2.1-2**):

  Nach der Anregung des Elektrondonormoleküls erfolgt aufgrund eines Redox-Gradienten eine Übertragung eines Elektrons aus einem angeregten elektronischen Zustand (S_1 oder T_1) auf ein Akzeptormolekül mit energetisch tieferliegenden unbesetzten Molekülorbitalen, wodurch sich ein Radikalionenpaar ausbildet.

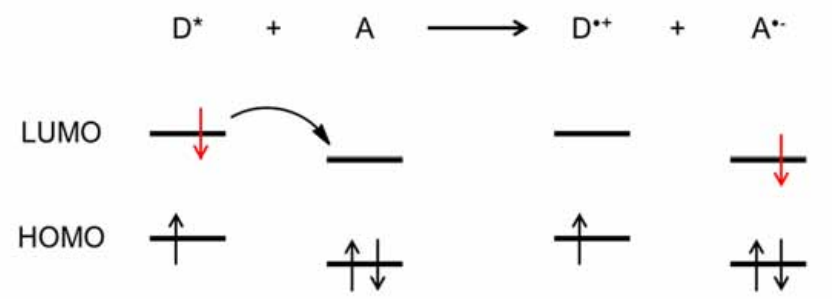


Abb. 2.1-2: *Schematische Darstellung des oxidativen Elektronentransfers.*

- *Reduktiver Elektrontransfer* (siehe **Abb. 2.1-3**):

  Bei diesem Prozess erfolgt zuerst die Anregung des Elektronakzeptormoleküls, wodurch ein Elektron auf ein höherliegendes Energieniveau übertragen wird. Anschließend wird diese entstandene Lücke durch einen Elektrontransfer aus dem HOMO des Elektrondonors aufgefüllt, wodurch sich ebenfalls ein Radikalionenpaar ausbildet.

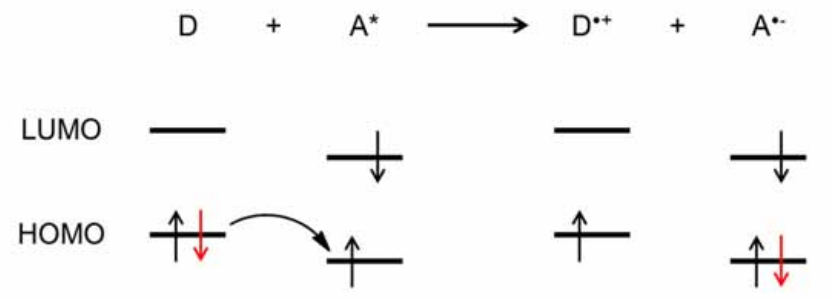


Abb. 2.1-3: *Schematische Darstellung des reduktiven Elektronentransfers.*

Die abschließende Reaktion in beiden Fällen ist meist eine Ladungsrekombination durch Elektronrücktransfer.

2.2 Grundlagen der optischen Spektroskopie

Unter optischer Spektroskopie (*OSP*) versteht man die Gesamtheit aller qualitativen und quantitativen Analyseverfahren, die auf der Wechselwirkung von Strahlung mit Materie beruhen.[50] Der Spektralbereich der vorwiegend genutzten Strahlung umfasst den hochenergetischen Bereich des fernen Ultravioletts (*UV*), über den visuell erfassbaren Bereich des Lichtes (*Vis*) bis weit hin in den niederenergetischen nahen Infrarot Bereich (*NIR*) (siehe **Abb. 2.2-1**).

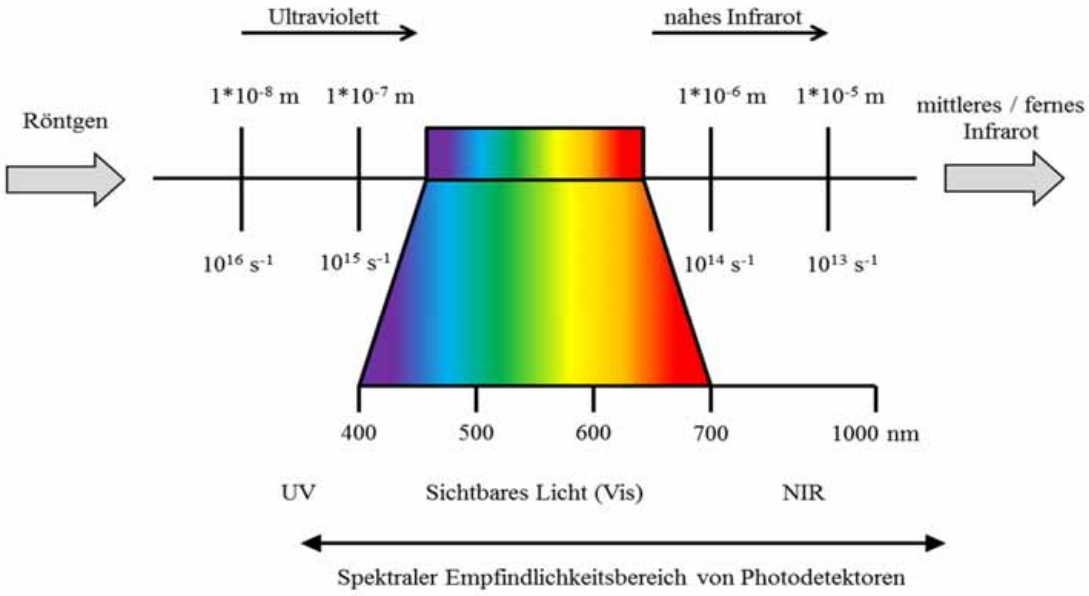


Abb. 2.2-1: *Elektromagnetisches Spektrum für OSP.*

Die zu untersuchenden Proben können sowohl quantitativ als auch qualitativ analysiert werden. Gegenüber anderen analytischen Spektroskopietechniken, wie NMR-, ESR- oder Mößbauer-Spektroskopie können diverse Probenformen z.B. Flüssigkeiten, Gase oder Feststoffe relativ leicht und in sehr geringen Konzentrationen (bis 10^{-11} M) untersucht werden.

Mit Hilfe der OSP können nicht nur Substanzen problemlos charakterisiert werden, es ist zudem auch möglich verschiedene Parameter in Abhängigkeit zur Wellenlänge in Form eines Spektrums oder als Funktion der Zeit als Kinetik zu bestimmen, die durch andere Spektroskopiearten kaum zugänglich sind.[50]

2.2.1 Stationäre optische Spektroskopie

Bei der stationären Spektroskopie werden mit Hilfe einer kontinuierlich emittierenden Anregungsquelle die spektralen Änderungen der Intensität in der Absorption oder Emission einer Probe in Abhängigkeit der Wellenlänge oder Frequenz untersucht.

2.2.1.1 Stationäre UV/Vis-NIR-Absorptionsspektroskopie

Die Absorption von Licht und die damit verbundene Aufnahme von Energie ist der einleitende Schritt einer photochemischen Reaktion. Anhand des Absorptionsvermögens eines Moleküls ist es möglich, die intramolekularen elektronischen Übergänge zu bestimmen. Aber auch Informationen über intermolekulare elektronische Wechselwirkungen, elektronische Kopplungen und die entsprechenden Ladungstransferbanden werden damit ersichtlich.

Experimentell wird die Effizienz der Lichtabsorption bei einer bestimmten Wellenlänge λ eines lichtaktiven Mediums durch die Transmission $T(\lambda)$ oder Absorbanz $A(\lambda)$ (optische Dichte, *OD*) definiert. Die Transmission ist gegeben aus dem Verhältnis der ursprünglichen Intensität des einfallenden Lichtstrahles ($I(\lambda,0)$) im Vergleich zu der Intensität ($I(\lambda,t)$) nach dem Durchtritt durch die Probe. Wird darauf der negative dekadische Logarithmus angewendet, so ergibt sich die Absorbanz durch den folgenden Zusammenhang:

$$A(\lambda) = -\log T(\lambda) = \log \frac{I(\lambda,0)}{I(\lambda,t)} = \varepsilon(\lambda) c d \qquad \textbf{2.1}$$

Diese Beziehung wird als das Gesetz von *Lambert und Beer* bezeichnet. Es beschreibt die Abhängigkeit der Absorbanz eines Stoffes von der Konzentration c des Stoffes (mol l^{-1}) sowie der Schichtdicke d der Messzelle (cm), durch die der Lichtstrahl tritt. Es beinhaltet auch einen stoffspezifischen Proportionalitätsfaktor, den molaren dekadischen Extinktionskoeffizienten $\varepsilon(\lambda)$ (l mol^{-1} cm^{-1}).

Es ist zu beachten, dass diese Gleichung nur für verdünnte Lösungen und eine monochromatische Anregung gilt. In kolloidalen Systemen wie auch bei Feststoffen und Filmen gilt diese Beziehung aufgrund von Streueffekten und Oberflächenreflexionen nicht. Hier ist eine Bestimmung von $\varepsilon(\lambda)$ ohne weitere notwendige Korrekturen nicht möglich.

2.2.1.2 Stationäre UV/Vis-NIR-Fluoreszenzspektroskopie

Diese Messmethode basiert auf der Detektion von emittierter Strahlung im UV/Vis- bis nahen Infrarot Bereich, die aufgrund der strahlungsbehafteten Deaktivierung des ersten elektronisch angeregten Singulettzustandes (S_1) von Molekülen entsteht.

Ausgehend vom Schwingungsgrundniveau des ersten elektronisch angeregten Singulettzustandes des Moleküls $S_{1(v=0)}$ erfolgt ein strahlungsbehafteter Übergang unter Beibehaltung der Spinmultiplizität und Emission eines Lichtquants in den elektronischen Molekülgrundzustand $S_{0(v=n)}$ (n = 0, 1, …). Die Wellenlänge der Fluoreszenzemission ist relativ zu der Absorption immer zu größeren Wellenlängen (bathochrom) verschoben (*Stokes-Shift*) und erfolgt stets vom Schwingungsgrundzustand eines ersten elektronisch angeregten Zustands (*Kasha Regel*). Das zeitliche Abklingen der Fluoreszenzprozesse verläuft in der Regel innerhalb von 10^{-12} - 10^{-8} s.[46]

Die Aufzeichnung der Fluoreszenzcharakteristik in Form von Emissionspektren, die meist eine spiegelbildliche Form gegenüber der Absorption des Moleküls aufweisen, oder aber Anregungsspektren, die eine analoge Form und Struktur besitzen sollten wie das zugehörige Absorptionsspektrum, ist nur ein Aspekt der stationären Fluoreszenzspektroskopie. Über das Fluoreszenzverhalten lassen sich auch Rückschlüsse auf das Aggregationsverhalten einer Probe erhalten. Es treten Abweichung der Spektrenform des Anregungsspektrums gegenüber dem Absorptionsspektrums der Verbindung auf. Ebenso wird die Bildung von Ladungstransfer-Komplexen, z.B. *Exziplexen* (Excited Komplex) in der Ausbildung neuer Banden oder aber elektronische oder Dipol-Dipol-Wechselwirkungen (*FRET*) durch die Emission des Akzeptormoleküls, bei Anregung des Donors ersichtlich. Eine besondere Form der Fluoreszenzspektroskopie ist das sogenannte 3D Mapping. Hierbei wird nicht nur die Emission bei einer Anregungswellenlänge detektiert, es wird auch über einen breiten spektralen Bereich der Anregung gescannt und entsprechend jeweils ein Fluoreszenzspektrum dazu aufgezeichnet. Dies ermöglicht eine deutlich fundiertere Betrachtung des Emissionsverhaltens des Moleküls, insbesondere bei Anregungsenergietransfer (*EET*) Prozessen und *Exzimer Bildung*, was in der Regel zu einem deutlichen Informationsgewinn führt (siehe **Abb. 2.2-2, c**).

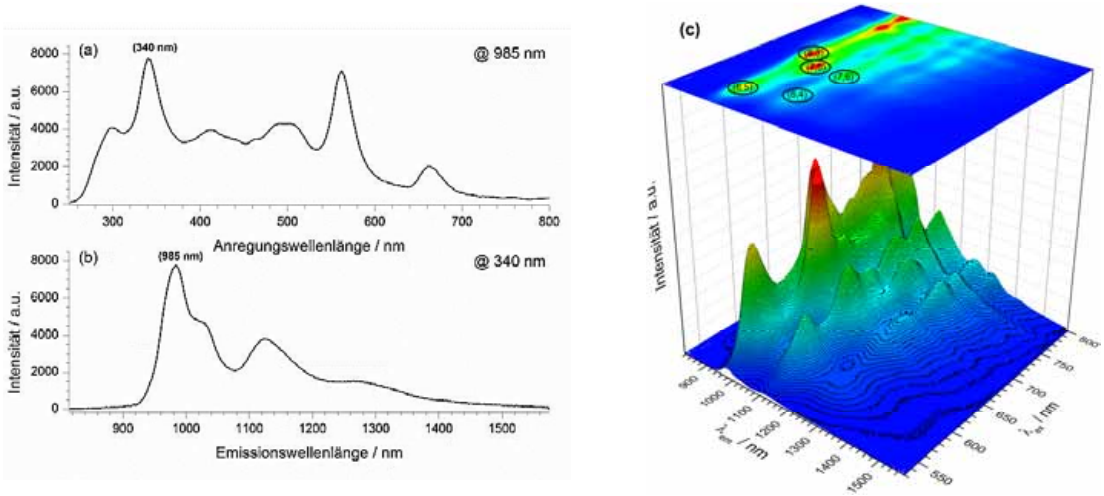


Abb. 2.2-2: *CoMoCat/SDBS in D_2O: Anregungsspektrum @985 nm (a), Emissionsspektrum @340 nm (b) und 3D Darstellung (c).*

Neben der Messung der spektralen Form der Emission, ist die Bestimmung der Intensität der Emission und damit verbunden der Quantenausbeute (ϕ_F, Quantum Yield, *QY*) eines Fluorophors sowie die Veränderung der Quantenausbeute in Gegenwart von möglichen photochemischen Reaktionspartnern von großem Interesse. Die *QY* ergibt sich aus dem Quotienten der Anzahl der emittierten Photonen gegenüber der Anzahl der absorbierten Photonen:[50]

$$\phi_F = \frac{Zahl\ der\ emittierten\ Photonen}{Zahl\ der\ absorbierten\ Photonen} \qquad \textbf{2.2}$$

Eine ausführliche Beschreibung der Vorgehensweise zur Bestimmung der Quantenausbeute kann der Applikationsmitteilung von *HORIBA Scientific* entnommen werden.[51] Das hier beschriebene Vorgehen basiert auf der von *Williams* entwickelten Methode, ebenso wie die Berechnungsformel für die *QY*:[52]

$$\phi_F = \phi_{St}\left(\frac{m_F}{m_{St}}\right)\left(\frac{\eta_F}{\eta_{St}}\right) \qquad \textbf{2.3}$$

Treten Änderungen in der Quantenausbeute einer Substanz auf, kann dies z.B. durch Löschprozesse in einer photophysikalischen Reaktion mit einem anderen Molekül hervorgerufen werden. Aber auch während der Messung auftretende Fehler, wie der Innerfiltereffekt [53] oder Aggregatbildung [54] beeinflussen die Intensität der Emission und können damit die Quantenausbeute verfälschen.

2.2.1.3 Stationäre Schwingungsspektroskopie

Die Schwingungsspektroskopie ist eine der wichtigsten Methoden zur Strukturaufklärung organischer Moleküle, Substanzidentifizierung anhand markanter Schwingungen funktioneller Gruppen, Charakterisierung von Mischungen mit unbekannter Zusammensetzung sowie Reaktionsverfolgung von kovalenten Funktionalisierungen von Kohlenstoffallotropen. Die wichtigsten und gebräuchlichsten Techniken sind die FT-IR Spektroskopie, meist in Kombination mit einer ATR (abgeschwächte Totalreflexion) Einheit und die Ramanspektroskopie / Mikroskopie.

2.2.1.3.1 FT-IR und FT-IR-ATR Spektroskopie

Molekülschwingungen und -rotationen werden durch Absorption von Strahlung im infraroten und Mikrowellenbereich des elektromagnetischen Spektrums angeregt. Die dafür aufzuwendende Energie hängt sowohl von der Masse der Atome als auch von der Bindungsstärke und der Art der Bindung zwischen den Atomen ab. Daraus folgt, dass die unterschiedlichen funktionellen Gruppen bei verschiedenen Frequenzen absorbieren und das resultierende IR-Spektrum einen Fingerabdruck der untersuchten Substanz liefert.[55]

Für die einfache Betrachtung einer Schwingung wird in erster Linie das Federmodel in Verbindung mit dem *Hook*'schen Gesetz aus der klassischen Physik herangezogen. Damit ergibt sich für die Rückstellkraft *F* einer Punktmasse, die aus der Gleichgewichtslage um den Betrag *x* mit der bindungsspezifischen Federkraftkonstanten *k* ausgelenkt wird:[56]

$$F(x) = -k \cdot \Delta x \qquad \textbf{2.4}$$

Die Energie dieser Schwingung wird mit Hilfe des harmonischen Oszillators bestimmt, dessen potentielle Energie V eine Funktion des Kernabstandes R_{xy} der Atome ist:

$$V(R_{xy}) = \frac{1}{2} k \cdot x^2 = 2\pi^2 \mu \nu_0^2 x^2 \qquad \textbf{2.5}$$

Für die Schwingungsfrequenz ν_0 ergibt sich:

$$\nu_0 = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \qquad \textbf{2.6}$$

Dieses klassische Modell lässt sich jedoch nicht adäquat auf molekulare Ebene übertragen. Hierfür muss eine entsprechende Erweiterung in Form des anharmonischen Oszillators eingeführt werden. Diese beinhaltet nicht nur die Moleküldissoziation, sondern auch quantenmechanische Gesichtspunkte und Übergangswahrscheinlichkeiten.

Für eine IR-aktive Schwingung bedarf es einer Änderung des Dipolmoments $\left(\frac{\delta\vec{\mu}}{\delta\vec{q}}\right) \neq 0$ des Moleküls während der Anregung, worauf die Absorption eine entsprechende Intensität $I \sim \left(\frac{\delta\vec{\mu}}{\delta\vec{q}}\right)^2$ besitzt. Zu beachten ist daher, dass in einem Molekül mit einem Symmetriezentrum alle zum Symmetriezentrum symmetrischen Schwingungen IR-inaktiv, wohl aber Raman-aktiv sind, da sich die Polarisierbarkeit des Moleküls mit der Schwingungsbewegung ändert. Mit der Einführung der Fourier-Transformations-Technik vor über 30 Jahren wurden die Leistungsfähigkeit und die Benutzerfreundlichkeit der Schwingungsspektrometer beträchtlich erhöht. Diese Innovation ermöglichte der IR-Spektroskopie alle Frequenzen eines breiten Feldes innerhalb des infraroten Spektralbereiches gleichzeitig zu detektieren (*Jaquinot Vorteil*) und ein deutlich höheres Signal-Rausch-Verhältnis zu erreichen. Detaillierte Informationen bzgl. des Aufbaus und der Funktion eines Michelson-Interferometers als auch der Signalumwandlung (Fourier-Transformation) können der Literatur entnommen werden.[57] Das am meisten genutzte Messprinzip ist die Detektion der Absorption oder Transmission eine Probe, wodurch sowohl gasförmige als auch flüssige Substanzen und auch Feststoffe gemessen werden können. Der wichtigste Aspekt hierbei ist die Lichtdurchlässigkeit der Probe. Ein anderes Messprinzip für Proben basiert auf der Reflexion, wobei hier etwas näher auf die abgeschwächte Totalreflexion (*ATR*) eingegangen wird.[58]

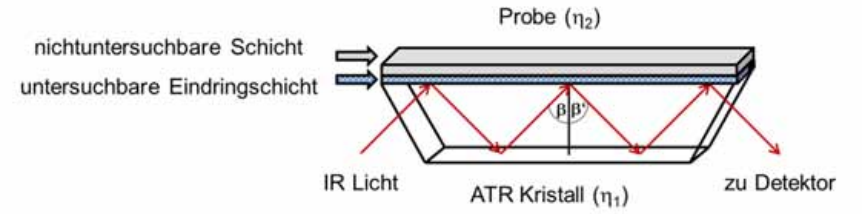


Abb. 2.2-3: *Schematische Darstellung der abgeschwächten Totalreflexion.*

Ein in den ATR-Kristall eintretender Lichtstahl wird innerhalb des Kristalls mehrfach an der Grenzfläche zu einem anderen Medium in gleichem Winkel β` (Ausfallwinkel), wie der Einfallwinkel β total reflektiert (siehe **Abb. 2.2-3**). In Abhängigkeit vom Brechungsindex des Kristalls (η_1) und der zu untersuchenden Substanz (η_2) kann ein Teil der Strahlung in das andere Medium eindringen, wenn die Bedingung $\eta_1 > \eta_2$ erfüllt ist. Die Amplitude des elektromagnetischen Feldes klingt an der Grenzfläche exponentiell ab, wodurch diese evaneszente Welle eine bestimmte Eindringtiefe in das optisch dünnere Medium aufweist.

Die Eindringtiefe d_P kann über folgende Gleichung berechnet werden:[58]

$$d_P = \frac{\lambda}{2\pi n_1 \sqrt{(\sin^2\beta - \eta_\Delta^2)}} \qquad \textbf{2.7}$$

und ist eine Funktion der Wellenlänge λ, aber auch des Einfallwinkels β und der Differenz der Brechungsindices η_Δ. Mit Hilfe der ATR Probenmesstechnik ist es daher möglich, lichtundurchlässige Proben oder aber nur bestimmte Schichtendicken von Filmen, Folien oder Substraten zu untersuchen. Zu beachten ist jedoch, dass sich aufgrund der Wellenlängen- und Winkelabhängigkeit die Intensitäten der Absorptionsbanden bei der ATR-Messung in Bezug zu einer Transmissionsmessung stark unterscheiden und deswegen eine Korrektur notwendig ist, um die unterschiedlichen Spektrentypen miteinander vergleichen zu können.

2.2.1.3.2 FT-Ramanspektroskopie und Ramanmikroskopie

Ramanspektroskopie ist eine Methode der Schwingungsspektroskopie, die sich hervorragend für die Charakterisierung neuer nanostrukturierter Kohlenstoffallotrope eignet. Mit ihrer Hilfe lassen sich nicht nur verschiedene Allotrope innerhalb einer Probe erkennen, es ist auch möglich erste grundlegende Informationen bzgl. der Beschaffenheit, Reinheit, auftretender Defekte und eventueller elektronischer Grundzustandsveränderungen durch Dotierungseffekte der Kohlenstoffprobe zu bestimmen. Dieser Form der Spektroskopie liegt der Raman-Effekt zugrunde, wodurch Auskünfte über Schwingungs- und Rotationszustände der untersuchten Molekülen erhalten werden.

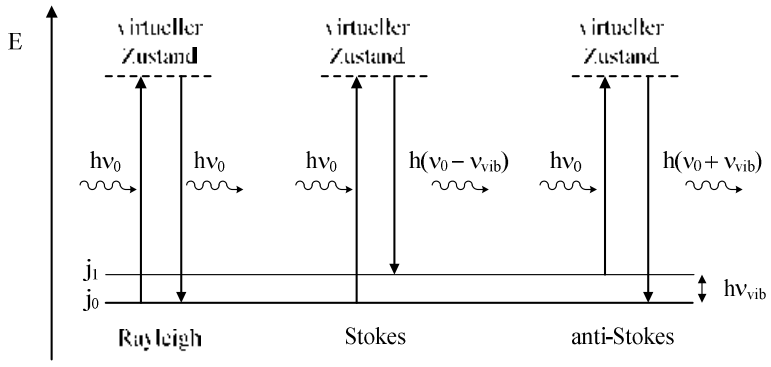


Abb. 2.2-4: *Schematische Darstellung des Raman-Effektes.*

Der Raman-Effekt entsteht durch die Wechselwirkung von Licht, meist intensiver monochromatischer Laserstrahlung, die üblicherweise eine Wellenlänge im sichtbaren Spektralbereich besitzt, mit der Elektronenhülle der Moleküle. Der größte Teil des Laserlichts durchtritt die Probe, ein um einen Faktor 10^{-4} geringerer Teil dieser Laserstrahlung wird jedoch nach allen Raumrichtungen gestreut. Neben dem Streulicht treten zusätzliche Spektrallinien (Ramanlinien) geringerer Intensität auf, die gegenüber der Frequenz der Lichtquelle verschoben sind (siehe **Abb. 2.2-4**). Die Wechselwirkung zwischen Materie und Licht kann als Stoßvorgang angesehen werden. Es können Photonen mit der Energie $h\nu_0$ elastisch mit dem Molekül stoßen, wobei sich der Energiezustand des Moleküls und somit auch die Frequenz der Streustrahlung (Rayleigh-Streuung) nicht ändern. Oder aber der Stoß erfolgt unelastisch, so dass das Molekül in einen neuen Schwingungszustand übergeht. Dies wird als Raman-Effekt bezeichnet. Es erfolgt abhängig von der Energie der Ramanstreuung eine Fallunterscheidung. Bei den Stokes'schen-Linien besitzt das Molekül nach dem Stoß eine niedrigere Schwingungsenergie. Die Energie des gestreuten Lichts ist energieärmer geworden und hat niedrigere Frequenzen. Die anti-Stokes'sche-Linien sind beobachtbar, wenn sich das Molekül vor dem Stoß in einem höheren Schwingungszustand befand. Das Streulicht besitzt nach dem Stoß eine höhere Energie und damit eine höhere Frequenz. Grundvoraussetzung für die Ramanaktivität einer Schwingung ist die Änderung der Polarisierbarkeit α eines Moleküls mit der Schwingungsbewegung. Diese ist allgemein mit q_i als Normalkoordinaten gegeben durch:[59]

$$\left(\frac{\partial \alpha}{\partial q_i}\right)_{q_i=0} \neq 0 \qquad \textbf{2.8}$$

Für die konventionelle Ramanspektroskopie werden vorzugsweise Laser mit Wellenlängen im sichtbaren Spektralbereich eingesetzt, wodurch jedoch Fluoreszenzprozesse bei einer Probe oder einer Verunreinigung hervorgerufen werden können. Die Intensität der erzeugten Fluoreszenzbande kann das Ramanspektrum überdecken oder verfälschen. Eine Änderung der Anregungswellenlänge sowie Wellenlängen im niederenergetischen Spektralbereich (785 nm, 1064 nm), oder die Anwendung des SERS-Effektes (oberflächenverstärkter Raman-Effekt) kann diesem Effekt entgegenwirken. Die Proben können sowohl mit konventionellen FT-Ramanspektrometern aber auch ortsaufgelöst mit Hilfe von Ramanmikroskopen charakterisiert werden. Der Vorteil von FT Geräten liegt in der relativ schnellen und einfachen Art Substanzen zu untersuchen.[60] Hingegen werden Mikroskope bevorzugt für spezifisch lokal, hochaufgelöste Spektren und umfassende Mappings von Feststoffproben verwendet. Im Anhang (**Kapitel 9.1.1**) ist der Aufbau eines eigenständig aufgebauten Ramanmikroskops mit 632,8 nm Anregungswellenlänge dargestellt (siehe **Abb. 9.1-1**). Dieses wurde auch im Rahmen dieser Arbeit verwendet.

2.2.2 Zeitaufgelöste optische Spektroskopie

Die Untersuchung der Dynamik von angeregten Zuständen ist eine der wichtigsten Aufgaben für das Verständnis von photophysikalischen, photochemischen und photobiologischen Prozessen. Durch die große Vielzahl und zum Teil hohe Komplexität photoaktiver Systeme wurden verschiedene Messmethoden für unterschiedliche Anwendungsbereiche entwickelt. Diese unterscheiden sich nicht nur in der Form der Anregung der Probe, sondern auch in der Art der Messung, als auch der Analyse der Daten. Im Nachfolgenden werden die im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Techniken näher beschrieben.

2.2.2.1 Femtosekunden aufgelöste transiente Absorptionsspektroskopie (TA)

Femtosekunden aufgelöste transiente Absorptionsspektroskopie (*TA*) ist die Weiterentwicklung der Laserpulsphotolyse, die sich bisher auf der ns und ps Zeitebene bewegte. Es ist eine Technik der Ultrakurzzeitspektroskopie (sub-Pikosekundenzeitskala), die auf ultrakurzen Laserpulsen mit Pulsbreiten von ca. 150 fs, bei Pulskompression bis hin zu 20 fs basiert. Dadurch ist es möglich Zugang zu den meisten auftretenden ultraschnellen Dynamiken der angeregten elektronischen Zustände, wie innere Konversion (*IC*), intramolekulare Schwingungsrelaxation (*SR*) und viele andere Prozesse, zu erhalten. Diese Technik ist eine Ergänzung zu der zeitaufgelösten Fluoreszenz, die in **Kapitel 2.2.2.2** erläutert wird. TA kann für nahezu jedes System (flüssige und Feststoffproben) genutzt werden. Die einzige Voraussetzung ist, dass ein Übergang von einem angeregten Zustand in einen höher angeregten Zustand erlaubt ist und ein Dipolmoment vorhanden ist, das groß genug ist, um detektiert zu werden.

Aufgrund der Erweiterung des bestehenden Lasersystems mit einem neuen spektroskopischen Messsystem (Fluoreszenzaufwärtskonversion) und der Aufwertung des bestehenden Systems durch neue elektronische und optische Komponenten (längere Verzögerungsstrecke, *NOPA*) war eine Neuanordnung des vorhandenen optischen Strahlengangs und somit eine Neustrukturierung des kompletten Lasertisches notwendig. Dies beinhaltete neben der Ergänzung von zahlreichen Optiken, auch die Integration eines neuen NOPA-Plus (Nachbau nach Literatur **[61]**) und eines neuen Messsystems, der Fluoreszenzaufwärtskonversion in den neuen optischen Strahlengang. Eine detaillierte Darstellung des Lasertisches inklusive aller Strahlengänge, sowie die Auflistung der zugehörigen optischen Komponenten, ist im graphischen Anhang (**Kapitel 9.1.1**) angefügt (siehe **Abb. 9.1-2** und **Tab. 9.1-2 / Tab. 9.1-3**).

Die fs TA basiert auf dem Anregung-Abfrage-Prinzip. Ausgangspunkt ist ein Laserstrahl mit einer speziellen Charakteristik, ohne diese derartige Ultakurzzeitexperimente nicht möglich sind. Zur Erzeugung der ultrakurzpulsigen Laserstrahlung bedarf es eines mehrstufigen Lasersystems. Das hier für diese Arbeit verwendete System ist ein CPA 2101 der Firma CLARK-MXR (Emissionswellenlänge: 775 nm, Repetitionsrate: 1,052 kHz, Pulsbreite: 150 fs, Ausgangsleistung: 960 µJ). Der Strahl wird anfangs über Strahlteiler auf mehrere Strahlengänge aufgeteilt (siehe **Abb. 2.2-5**). Ein Teilstrahl dient der Erzeugung des Anregungspulses der Probe. Für die Generierung der benötigten Anregungswellenlänge stehen zwei verschiedene unabhängige optische Systeme zur Verfügung. Zum einen der Frequenzgenerator STORC (CLARK-MXR), in dem mit Hilfe nichtlinearer $\chi^{(2)}$ und $\chi^{(3)}$ Prozesse in einem BBO Kristall sowohl Frequenzverdopplung (ω(2): 387 nm) als auch Frequenzverdreifachung (ω(3): 258 nm) stattfinden kann.

Zum anderen kann aber auch über einen breiten spektralen Bereich nahezu jede Anregungswellenlänge durch einen nicht-kollinearen optischen parametrischen Verstärker (*NOPA*) (NOPA-plus, CLARK-MXR) zwischen 460 bis 1400 nm erzeugt werden. Zusätzlich besteht die Möglichkeit erneut via Frequenzverdopplung aus 630 – 1000 nm mit verschiedenen BBO Kristallen Wellenlängen zwischen 315 bis 350 nm und 400 bis 440 nm zu generieren.

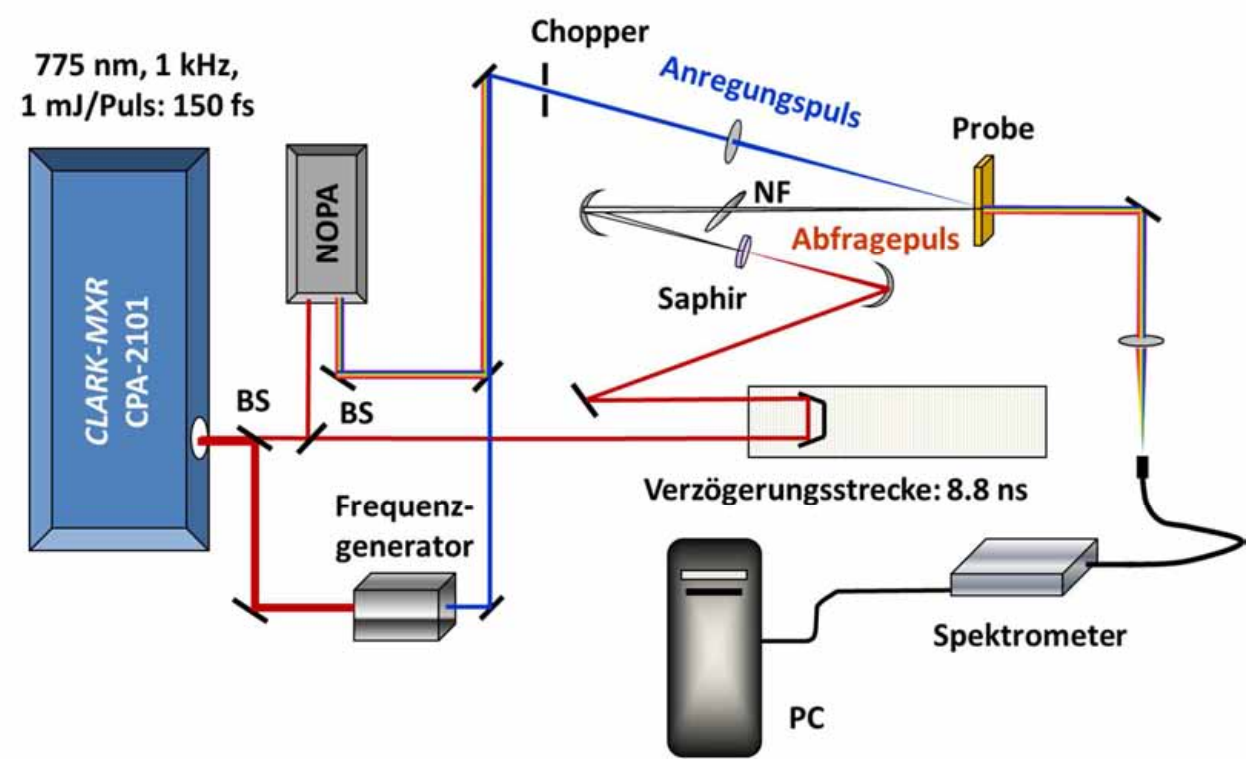


Abb. 2.2-5: *Schematische Darstellung des Messaufbaus der fs TA.*

Mit Hilfe des longitudinalen Kerr-Effektes – der Selbstphasenmodulation – ist es möglich in einem Saphirkristall kontinuierliches weißes Licht über einen Spektralbereich von 420 und 1350 nm mit annähernd gleicher Intensität zu erzeugen. Dazu wird ein weiterer Teilstrahl des gepulsten Laserstrahls mit einer Wellenlänge von 775 nm zuerst über eine elektronische zeitliche Verzögerungsstrecke von 80 cm, welches einer zeitlichen Varianz von 7,5 ns entspricht, und anschließend durch einen Saphirkristall mit einer Kantenlänge von 3 mm (Vis/NIR-Bereich: 420 – 1350 nm) oder 12 mm (exNIR: 950 – 1650 nm) gelenkt. Das so erzeugte Weißlicht fungiert als Abfragestrahl und wird über einen Silberhohlspiegel in die zu untersuchende Probe fokussiert. Der Filter (NF) vor der Probe dient dazu entsprechende Wellenlängenbereiche aus dem Weißlichtspektrum zu unterdrücken, unter anderen auch die fundamentale Laserwellenlänge bei 775 nm.

Das eigentliche fs transiente Absorptionsexperiment erfolgt im TAPPS – HELIOS der Firma Ultrafast Systems. Dazu wird der Anregungsstrahl (Anregungspuls) mit der zuvor erzeugten Anregungswellenlänge in die Probe fokussiert und gezielt mit dem Abfragestrahl in einem Punkt innerhalb der Probe räumlich, aber auch zeitlich überlappt. Mit Hilfe der computergesteuerten elektronischen Verzögerungsstrecke wird nicht nur der zeitliche Überlapp zu Beginn einer Messung ermöglicht, durch diese wird auch nach dem Anregung-Abfrage Prinzip das Auftreffen des Weißlichtpulses relativ zum Anregungspuls in der Probe zeitlich so variiert, dass es möglich ist die nun auftretende zeitliche Änderung der Intensität *(ΔOD*) der Transienten zu verfolgen.

Das Anregung-Abfrage-Prinzip basiert darauf, dass die Probe zuerst durch den Anregungspuls in einen elektronisch angeregten Zustand, meistens den S_1, versetzt wird. Die Frequenz des Anregungspules wird jedoch mittels eines Taktmodulators (Chopper) auf genau die Hälfte (500 Hz) der ursprünglichen Frequenz des Abfragepukses (1 kHz) reduziert, wodurch jeder zweite Anregungspuls geblockt ist. Anschließend trifft der Abfrageweißlichtpuls auf die sich noch im angeregten Zustand befindliche Probe und die spektrale Signatur dieses Zustandes mit der Intensität $I^*(\lambda, \Delta\tau)$ wird mit Hilfe eine Spektrographen in Verbindung mit einer CCD Kamera aufgezeichnet. Danach trifft der Abfrageweißlichtpuls ohne den Anregungspuls auf die Probe und ein normales Absorptionspektrum der Probe aus dem elektronischen Grundzustand mit der Intensität $I_0(\lambda, \Delta\tau)$ wird detektiert. Für das Zustandekommen einer Abklingkinetik der erzeugten neuen angeregten oder radikalischen Zustände muss jedoch mit Hilfe der Verzögerungsstrecke der Abfrageweißlichtpuls gegenüber dem Anregungspuls zeitlich verschoben werden. Die daraus resultierende Änderung der Intensität *(ΔOD*) in Abhängigkeit von der Verzögerungszeit τ ergibt zu:[62]

$$\Delta OD(\lambda, \Delta\tau) = -\log\left(\frac{I^*(\lambda,\Delta\tau)}{I_0(\lambda,\Delta\tau)}\right) \qquad \textbf{2.9}$$

Für den Fall, dass $I^*(\lambda,\Delta\tau) > I_0(\lambda,\Delta\tau)$ ergibt sich ein positives Signal, welches zum einen der Bildung neuer elektronischer Zustände, oder aber neuer photochemisch erzeugter radikalischer Spezies zugeordnet werden kann.

Im Fall $I^*(\lambda,\Delta\tau) < I_0(\lambda,\Delta\tau)$ bildet sich ein negatives Signal aus, das entweder dem photoinduzierten Ausbleichen der Grundzustandspopulation zugeschrieben werden kann, oder aber aufgrund einer stimulierten Emission auftritt.

2.2.2.2 TCSPC - Zeitkorrelierte Einzel-Photonen Zählung

Die zeitkorrelierte Einzel-Photonen Messung, auch als Pulsfluorometrie bezeichnet, ist einer der am häufigsten angewendeten Fluoreszenzlebenszeitmesstechniken für die Bestimmung von Lebenszeiten angeregter emittierender Zustände. Die Anregung einer Probe erfolgt mittels einer gepulsten Lichtquelle (Laser / Diode). Die „Antwort" dieser ist ein δ-Puls, der mit der Instrumentcharakteristik verknüpft ist (siehe **Abb. 2.2-6**). Dieser Vorgang wird mehrere Male wiederholt, wodurch sich eine statistische Dirac-Verteilung ergibt. Die Bestimmung der Detektionszeit und die Rekonstruktion der Wellenform der einzelnen individuellen Zeitmessungen ergibt letztendlich das kinetische Abklingverhalten nach der Fluoreszenzkinetik.[46]

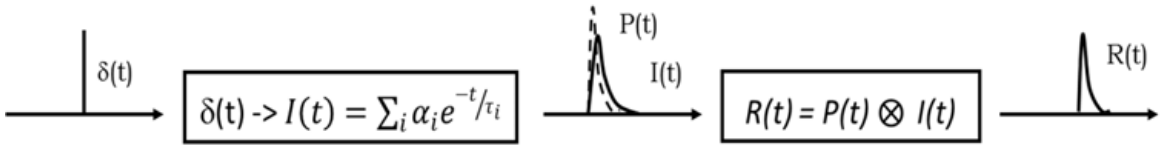


Abb. 2.2-6: *Schematische Darstellung der Messfunktion der Pulsfluorometrie.*

Bei dem experimentellen Aufbau (siehe **Abb. 2.2-7**) können als periodisch gepulste Anregungsquelle sowohl sogenannte Laser- / und NanoLED mit diversen Anregungswellenlängen, aber auch gepulste Lasersysteme wie der ps-Laser GE-100 (PW: 7 ps, 25 MHz @ 1064, 532, 355 nm) von Time-Bandwidth und einen über einen Spektralbereich von 460 bis 1400 nm durchstimmbaren NOPA-Plus (CLARK-MXR), der über ein fs-Lasersystem von CLARK-MXR (PW: 150 fs, 1 kHz @ 775 nm) gepumpt wird, für die Induzierung der Fluoreszenz verwendet werden. Die Laser- und NanoLEDs können systembezogen direkt über das FluoroHub mit elektronischen Pulsen angesteuert und variabel in der angelegten Pulsrate (1 MHz bis 1 kHz) verändert werden. Andererseits kann das Ansteuersignal (Triggerpuls) der systemunabhängigen Laser auch direkt über eine Photodiode an das FluoroHub gesendet werden.

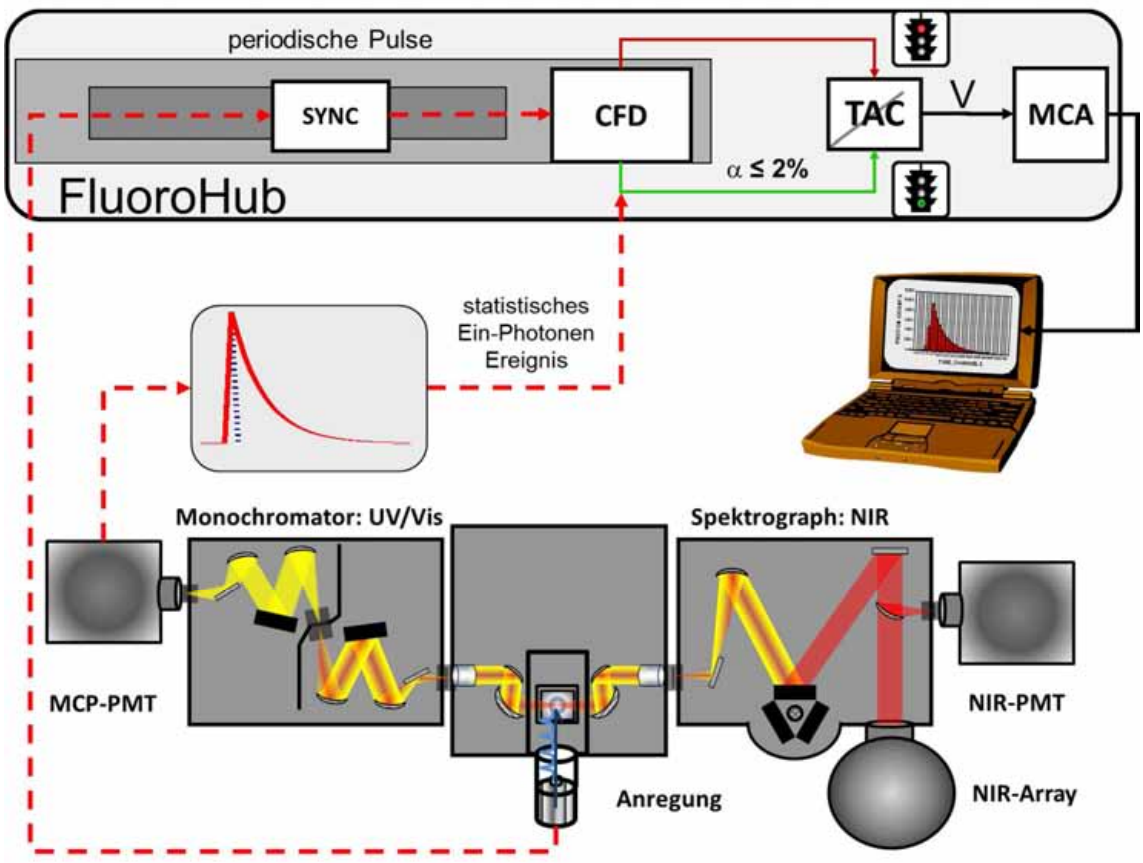


Abb. 2.2-7: *Schematische Darstellung des TCSPC-Messaufbaus.*

Mit Hilfe dieser periodischen elektronischen Pulse wird von der entsprechenden Anregungsquelle ein gleichartig gepulster Photonenstrom ausgesendet (optischer Puls), der simultan über eine Steuerelektronik als „*Start-Signal*“ an einen Zeit-Amplitude-Wandler (**TAC**: *Time-to-Amplitude-Converter*) übermittelt wird. Diese „Start-Signale“ können zum Teil stark in ihrer Amplitude variieren, so dass ein Proportionaldiskriminator (**CFD**: *Constant-Fraction-Discriminator*) benötig wird. Dieser dient zur Erzeugung exakter Zeitmarken aus breiten Impulsen mit wechselnder Signalamplitude aber konstanter Anstiegszeit und muss dem *TAC* vorgeschaltet sein. Der *CFD* bestimmt den Zeitpunkt, bei dem der eintreffende Impuls 90 % seiner Höhe erreicht hat und sendet exakt zu diesem Zeitpunkt ein normiertes elektronisches Signal an den *TAC*. Dieses normierte elektronische Signal legt den genauen Zeitpunkt fest, an dem ein Photon ausgesendet worden ist, woraufhin im *TAC* begonnen wird kleine Mikrokondensatoren aufzuladen. Die Mikrokondensatoren werden mit der Zeit anwachsend geladen (ca. 10 V / 50 ns) bis der Prozess durch ein „Stopp-Signal“ beendet wird. Das „Stopp-Signal“ wird direkt vom Detektor ausgesendet, sobald das erste emittierte Photon von diesem gemessen wird.

Ebenfalls wie das „Start-Signal“ wird das „Stopp-Signal“ mit Hilfe eines *CFD* normiert, der wiederum nun einen Normpuls an den *TAC* übermittelt, woraufhin das Aufladen der Mikrokondensatoren sofort beendet wird. Die geladene Kondensatorspannung im *TAC* ist somit direkt proportional zu der zeitlichen Verzögerung zwischen „Start- und Stopp-Signal“. Zur Korrektur der optischen und elektronischen Laufzeitunterschiede zwischen Start- und Stoppimpuls wird eine Verzögerungs-Synchronisations-Generator (*Sync-Delay-Generator*) verwendet. Der *TAC* liefert einen Rechtecksimpuls, dessen Amplitude (Impulshöhe) der gemessenen Zeitdifferenz entspricht und sendet diesen an einen Mehrkanalanalysator (**MCA**: *Multi-Channel-Analyzer*). Im *MCA* wird der *TAC*-Impuls verarbeitet, indem dieser entsprechend seiner Spannung (Amplitude) in einen Kanal eingeordnet und als „ein Ereignis“ (Count) gespeichert wird. Der Inhalt dieses Kanals wird somit um 1 erhöht. Während des Aussendens des „Start-Signals“ bis zur Übermittelung des „Stopp-Signals“ an den *TAC* und der anschließenden Spannungspulsübertragung an den *MCA* ist das System in einem Modus, in dem **keine** weiteren Impulse verarbeitet werden können (Death-Time). Erst wenn die Puls-Übertragungsvorgänge korrekt und vollständig erfolgt sind, ist das System wieder „messbereit“ und kann das nächste Ereignis verarbeiten. Das Messen von Start-Stoppimpulsen und das Hochzählen von Ereignissen wird so oft wiederholt bis die vorgegebene Zählrate von 5000 – 10000 Counts in einem der Kanäle und eine genügend große Anzahl an Messdaten erreicht ist. Es sollte eine hohe Besetzung an Kanälen des *MCA* gegeben sein, um eine gute statistische Analyse der Daten durchführen zu können. Aus der Besetzung der Kanäle des *MCA* ergibt sich letztendlich ein Histogramm, das die pro Zeitintervall detektierten Fluoreszenzphotonen als Funktion der Zeit nach der Anregung der Probe wiedergibt. Dieses Histogramm entspricht der Abklingkurve und somit der Fluoreszenzkinetik der Probe.

2.2.2.3 Femtosekunden Fluoreszenz Aufwärtskonversion (FAK)

Die zeitliche Auflösung von kommerziellen Emissionslebenszeitmesstechniken (TCSPC, Phasenfluorometrie, FLIM, usw.) reicht von wenigen Pikosekunden bis hin zu einigen Millisekunden. Ultraschnelle emittierende Prozesse auf der sub-Pikosekunden Zeitskala sind jedoch durch die Standardtechniken nicht zugänglich. Um derartige Vorgänge dennoch messen zu können, erfordert es einer viel höheren zeitlichen Auflösung durch die Anregungsquelle aber auch eines anderen Messprinzips des Signals. In diesem Sinne wurde 1988 die Fluoreszenz Aufwärtskonversion (FAK) entwickelt.[63] Diese Technik basiert ähnlich der TA auf dem Anregung-Abfrage Prinzip. Eine schematische Darstellung dieser Messtechnik ist in **Abb. 2.2-8** dargestellt.

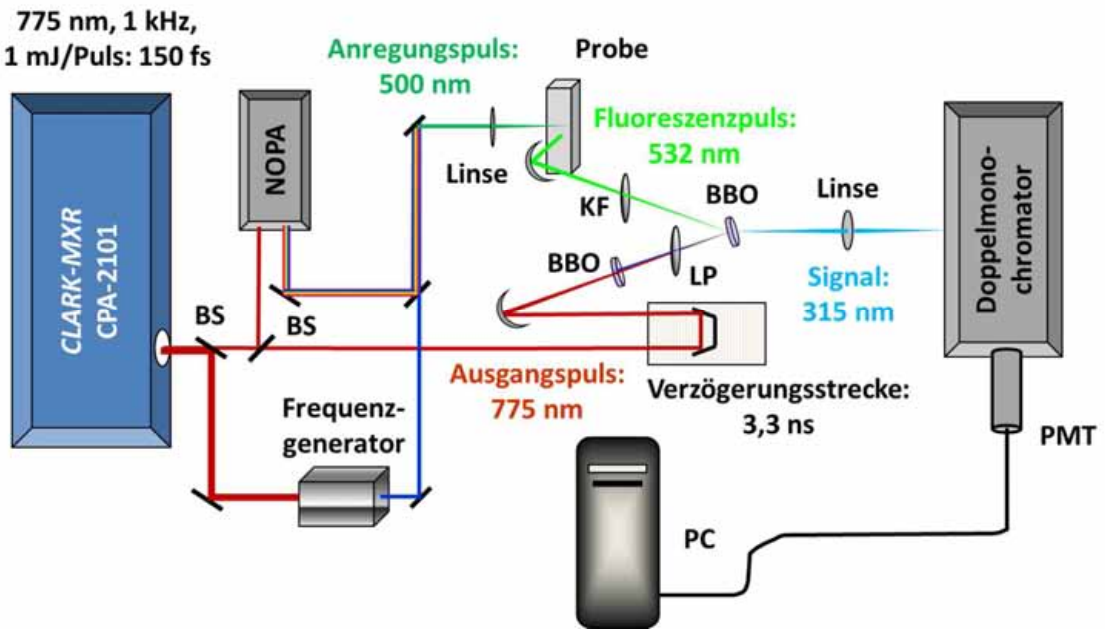


Abb. 2.2-8: *Schematische Darstellung des Messaufbaus der fs FAK.*

Für das Experiment wird nicht direkt der Anregungspuls verwendet, sondern ausschließlich die durch ihn erzeugte Emission der Probe. Der Anregungspuls selbst wird mit Hilfe eines geeigneten Kantenfilters im Emissionsstrahl unterdrückt. Die Emission der Probe wird anschließend über eine Linse in einen elektronisch gesteuerten, drehbaren nichtlinearen optischen Kristall (BBO) fokussiert. Anders als bei der TA ist der Abfragepuls bei der FAK kein Weißlichtstrahl, sondern wird als Ausgangspuls (Gate-Puls) bezeichnet. Dieser ist ein fs Laserpuls mit einer Wellenlänge von 775 nm bzw. einer Frequenz (ω_G) von 3,87 x 10^{16} s^{-1} und besitzt eine zeitliche Pulsbreite von 150 fs. Gleich der TA jedoch ist, dass der Gate-Puls ebenfalls eine computergesteuerte, optische Verzögerungsstrecke durchläuft, bevor dieser mittels einer Linse in den gleichen BBO Kristall wie der Emissionsstrahl fokussiert wird. Mit Hilfe der elektronischen Verzögerungsstrecke wird wieder der zeitliche Überlapp zu Beginn einer Messung ermöglicht. Aber auch nach dem Anregung-Abfrage-Prinzip wird darüber das zeitliche Auftreffen des Gate-Pulses relativ zum Anregungspuls in der Probe so variiert, dass es möglich ist, die dadurch auftretenden zeitliche Änderung der Intensität ($\Delta I(\lambda,\tau)$) der Emission zu verfolgen (siehe **Abb. 2.2-9, links**). Essentiell für dieses Experiment ist jedoch der Überlapp beider Pulse im BBO Kristall sowohl räumlich aber auch zeitlich. Dadurch wird eine Grundvoraussetzung für den induzierten nichtlinearen optischen Effekt, der Summenfrequenzbildung (*SFG*) (siehe **Abb. 2.2-9, rechts**), erfüllt. Summenfrequenzbildung ist ein 3-Wellen-Mischprozess und basiert auf einem nichtlinearen optischen (*NLO*) $\chi^{(2)}$ Effekt.

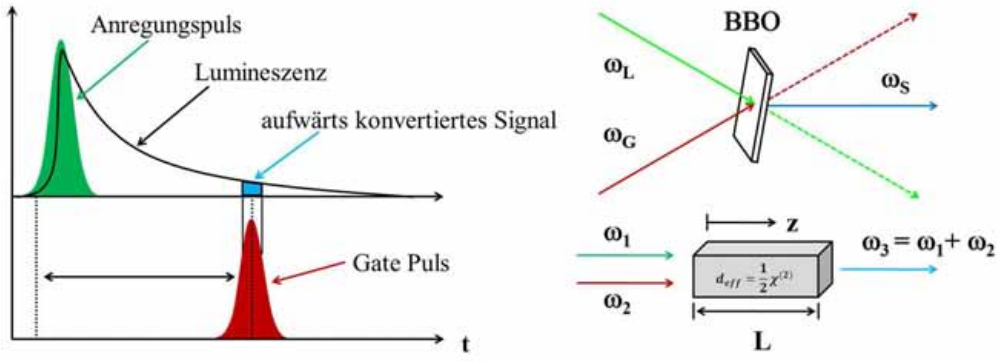


Abb. 2.2-9: *Schematische Darstellung des Prinzips der Aufwärtskonversion (links) und der Summenfrequenzbildung (SFG) (rechts)*[64], [65].

Zwei elektromagnetische Wellen ψ mit der jeweiligen Frequenzen ω(1) und ω(2) wechselwirken in einem nichtlinearen optisch doppelbrechenden Medium, so dass innerhalb des Mediums unter Beachtung der Phasenanpassung eine neue elektromagnetische Welle mit der Frequenz ω(3) erzeugt wird. Die komplexen Amplituden der verschiedenen Frequenzkomponenten der nichtlinearen Polarisation ergeben sich durch folgende Gleichung:[65]

$$\vec{P}\,(\omega(1)+\omega(2)) = 2\varepsilon_0\chi^{(2)}\vec{E}_1\vec{E}_2^{*} \qquad \text{(E = el. Feldverstärkung)} \qquad \textbf{2.10}$$

Die Vorteile der FAK liegen nicht nur bei der Auflösung von ultrakurzen Emissionslebenszeiten, sondern auch nicht messbare spektrale Bereiche im NIR sind nun durch SFG zugänglich, da diese Wellenlängen durch die Wellenlängenmischung mit dem Gate-Puls zu sichtbaren, höheren energetischen Wellenlängen aufwärtskonvertiert werden. Das in dieser Arbeit verwendete kommerzielle FAK-System HALCYONE von Ultrafast Systems ermöglicht die Detektion der Emissionslebenszeit dank der zwei zur Verfügung stehenden BBO Kristalle im Spektralbereich zwischen 400 und 750 nm und 800 - 1500 nm, was einen mit einem PMT messbaren Signalbereich zwischen 210 und 510 nm entspricht. Der zeitliche Messbereich des Anregung-Abfrage-Experiments wird von der elektronischen Verzögerungsstecke bestimmt und reicht von 20 fs bis zu 3,3 ns. Die eigentliche zeitliche Auflösung des HALCYON System beträgt ca. 1,4-mal das FWHM (Halbwertsbreite) des Gate-Pulses, was ca. 250 fs entspricht.[66] Anzumerken ist noch, dass für den Emissionsbereich zwischen 400 und 650 nm ein Gate-Puls mit 775 nm verwendet wird. Allerdings muss bei Wellenlängen größer 650 nm dieser Puls mittels eines weiteren BBO Kristalls auf 387 nm frequenzverdoppelt werden. Der Grund hierfür liegt in der Charakteristik des SFG-BBO Kristalls, welcher ab einem spezifischen Phasenwinkel den Prozess der Frequenzverdopplung des Gate-Pulses mit 775 nm zu 387 nm gegenüber dem SFG-Signal favorisiert.

2.3 Grundlagen der Rasterkraftmikroskopie

Die Rasterkraftmikroskopie (*AFM*, Atomic Force Microscopy) wurde 1986 von Binning, Quate und Gerber entwickelt und gehört vom Messprinzip zur Rastersondenmikroskopie, wie auch die Rastertunnelmikroskopie (*STM*, Scanning Tunnel Microscopy). Eine ultrafeine Messspritze fungiert als Sonde und rastert in kleinen Schritten Zeilenweise die Oberfläche ab. So können entsprechende Oberflächenstrukturen bis in den Nanometerbereich gezielt untersucht werden, aber auch Leitfähigkeitsmessungen von Filmen und Strukturen (*C-AFM*, Conductive Atomic Force Microscopy) bis hin zu Flüssigkeiten und biologische Proben können damit charakterisiert werden.

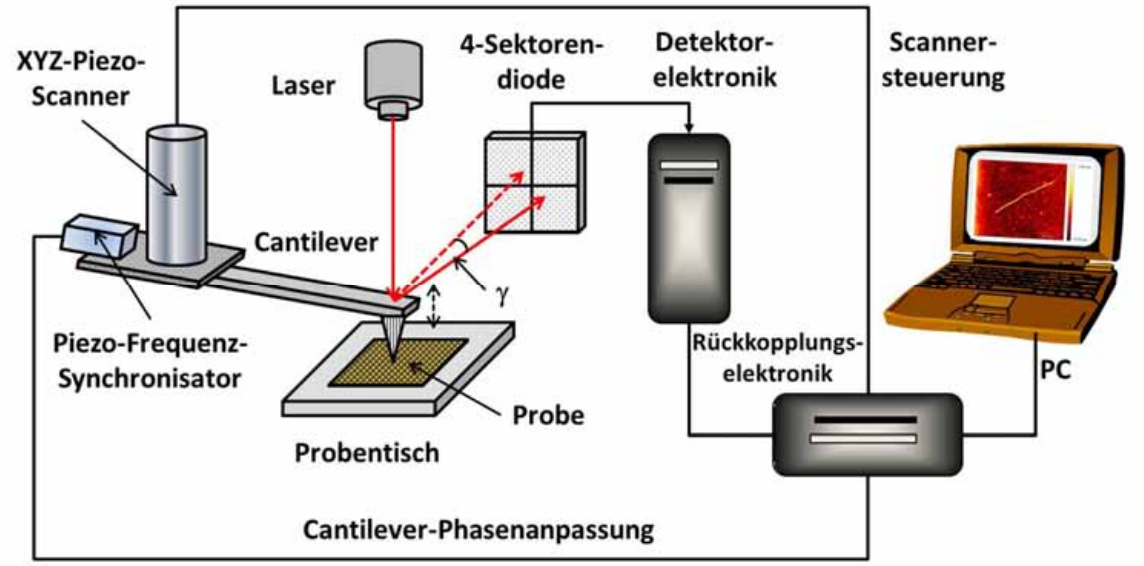


Abb. 2.3-1: *Schematische Darstellung eines Phasen-AFM Mikroskops.*

Grundsätzlich basiert das Messprinzip darauf, dass ein Laserstrahl direkt auf den Cantilever projiziert wird, an dessen Unterseite sich eine nanoskalierte Messspitze (5 – 30 nm) unterschiedlicher Geometrie befindet. Durch einen Spiegel auf der Oberseite des Cantilever wird nun der Laserstrahl in Abhängigkeit von der Auslenkung um den Auslenkwinkel γ auf eine 4-Sektorendiode reflektiert. Es gibt zwei verschieden AFM-Messtechniken, die sich von Messprinzip und der Sensitivität unterscheiden. Zum einen das normale AFM, bei dem die Verbiegung des Cantilevers nur als Funktion der Auslenkung des Laserstrahls von der Sektorendiode gemessen wird und darüber ein Höhenprofil erstellt wird. Die Probe wird dabei aktiv über einen Piezo-Scanner relativ zur Messspitze in XYZ-Richtung bewegt.[67]

Zum anderen besteht die Möglichkeit des Phasen-AFM-Imaging (siehe **Abb. 2.3-1**). Hierbei bringt ein Piezoelement den Cantilever zum Schwingen, bis dieser in seiner spezifischen oszillierenden Resonanzfrequenz ω_0 schwingt. Die Resonanzfrequenz für einen frei schwingenden Cantilever ist durch seine Elastizitätskonstante k_e und die Masse m gegeben zu:

$$k_e = m\omega_0^2 \qquad \textbf{2.11}$$

Eine Änderung der Resonanzfrequenz ergibt sich aufgrund repulsiver oder attraktiver Kräfte in der Nähe der Probenoberfläche, was zu einer Änderung der Elastizitätskonstante des Cantilevers führt und sich somit eine effektive Elastizitätskonstante k_{eff} ergibt:

$$k_{eff} = (k_e + \sigma) \qquad \textbf{2.12}$$

mit $$\sigma = \sum_i^n \left(\frac{\partial F_i}{\partial z}\right) \qquad \textbf{2.13}$$

σ ist die Summe aller Kraftänderungen ($\partial F_i/\partial z$), die auf den Cantilever wirken und z ist der Proben-Spitzen-Abstand.[68] Gemessen wird die Phasenverschiebung zwischen der periodischen Oszillation während der Messung und der periodischen Phase der Resonanzfrequenz des Cantilevers. Diese Änderungen in der Phase korrelieren mit topographischen Variationen entlang der Oberfläche der Probe, aber liefern auch zusätzliche Informationen, wie Veränderungen in der Zusammensetzung, der Adhäsion, der Elastizität und der Viskosität einer Probe.

AFM kann in drei verschiedenen Modi gemessen werden, je nachdem wie der Cantilever zur Probe bewegt wird:[69]

- **Kontakt-Modus:** Es wird mit einer Spitze am Ende eines Cantilevers über die Probenoberfläche gescannt, während die Änderung der Federauslenkung mit einer 4-Sektorendiode verfolgt wird. Die Spitze steht dabei im direkten Kontakt mit der Probenoberfläche. Eine Rückkopplungselektronik sorgt durch eine vertikale Bewegung des Scanners dafür, dass eine konstante Auslenkung des Cantilever relativ zur Probe bei jedem (x, y) Datenpunkt mit einem konstanten "Sollwert" der Ablenkung erzielt wird. Somit bleibt durch die Aufrechterhaltung einer konstanten Cantileverauslenkung die Kraft zwischen der Spitze und der Probe stets konstant. Die Kraft F kann über das Hook'sche Federgesetz mit Hilfe der Federkonstante k und der Cantileverauslenkung x berechnet werden:

  $$F = -kx \qquad \textbf{2.14}$$

  Die resultierenden Kraftkonstanten liegen im Bereich von 0,01 bis 1,0 N/m.

- **„Klopf“-Modus** (*Tapping Mode*): Hier wird mit einer oszillierend schwingenden Spitze am Ende eines Cantilevers über die Probenoberfläche gescannt. Der Cantilever schwingt mit seiner Resonanzfrequenz und einer Amplitude, die typischerweise zwischen 20 – 100 nm liegen. Während der Messung tippt die Spitze leicht auf die Probenoberfläche und berührt die Oberfläche nur im Minimum einer Schwingungsperiode. Die Rückkopplungselektronik sorgt für eine konstante Schwingungsamplitude, die durch die Aufrechterhaltung eines konstanten Effektivwertes (quadratischen Mittelwert) des Schwingungssignals gewährleistet wird. Das entsprechende Schwingungssignal wird mit Hilfe einer 4-Sektorendiode gemessen. Die vertikale Position des Scanners wird bei jedem (x, y) Datenpunkt von einem Computer gespeichert, um einen konstanten „Sollwert“ der Amplitude zu erhalten. Durch die Aufrechterhaltung einer konstanten Schwingungsamplitude wird eine konstante Spitzen-Proben-Wechselwirkung bei der Bildgebung erhalten, wodurch es anschließend möglich ist eine topographische Abbildung der Probenoberfläche zu erstellen.

- **Nicht-Kontakt-Modus**: Der Cantilever schwingt oszillierend mit einer Frequenz, die etwas höher als die eigentliche Resonanzfrequenz ist. Die Amplitude ist dabei typischerweise nur einige Nanometer hoch (<10 nm), um ein entsprechendes Wechselspannungssignal vom Cantilever zu erhalten. Die Messspitze tritt in diesem Messmodus jedoch nicht in Kontakt mit der Oberfläche, sondern schwingt oszillierend während des Scans über die Probenoberfläche. Dabei wird die Resonanzfrequenz aufgrund von van der Waals Wechselwirkungen abgeschwächt, die sich von 1 nm und 10 nm hin erstrecken, oder aber anderen weitreichenden Kräften an der Oberfläche. Die Abnahme der Resonanzfrequenz bewirkt schließlich eine Verringerung die Amplitude der Schwingung. Die Rückkopplungselektronik sorgt für eine konstante Schwingungsamplitude oder Frequenz an jedem (x, y) Datenpunkt durch eine vertikal Bewegung des Scanners bis eine „Sollwert“ Amplitude oder Frequenz erreicht wird. Der Weg, den der Scanner vertikal an jedem (x, y) Datenpunkt bewegt wird, wird von einem Computer gespeichert, wodurch es nun möglich ist eine topographische Ab-bildung der Probenoberfläche zu erstellen.

2.4 Grundlagen der Elektrochemie

Experimentelle Untersuchungen in der Elektrochemie befassen sich mit der makroskopischen Eigenschaften von Elektrolyten (Leitfähigkeit, etc.), Gleichgewichten und Ungleichgewichten von Elektrodenpotentialen und der Struktur, Eigenschaften sowie dem Zustand der Grenzflächen zwischen verschiedenen Phasen. Diese Phasen bilden sich zwischen der Lösung mit dem Elektrolyt der Probe und dem elektronischen Leiter (Elektrode) oder Isolator aus. Anschließend kann die Natur, Kinetik und der Mechanismus der stattfindenden elektrochemischen Reaktionen an den Grenzflächen der Phasen untersucht werden. Es werden nicht nur elektrochemische, sondern auch nichtelektrochemische Techniken bei der Untersuchung dieser Aspekte verwendet. Die verschiedenen elektrochemischen Verfahren werden häufig auch in der chemischen Analytik, bei der Bestimmung der Eigenschaften verschiedener Stoffe und für andere Zwecke wie z.B. der Bestimmung von Redoxpotentialen und Reversibilität von elektrochemischen Reaktionen verwendet.[70]

2.4.1 Allgemeine Grundlagen

An der Grenzfläche von zwei unterschiedlichen, nicht stromdurchflossenen Systemen stellt sich nach einer gegebenen Zeit oft ein thermodynamisches Gleichgewicht für den Austausch von Ladungsträgern ein, die sowohl Ionen, als auch Elektronen sein können. Aufgrund dieser Verschiebung von Ladungen bildet sich an der Phasengrenze eine elektrische Potentialdifferenz aus, die als Galvanispannung bezeichnet wird. Sowohl die Galvanispannung, wie auch die einzelnen elektrischen Potentiale (Galvanipotentiale) der beiden Phasen sind nicht direkt und absolut bestimmbar. Jedoch ist die als Zellspannung *E* bezeichnete Differenz der Galvanipotentiale im stromlosen Zustand zwischen zwei Elektroden messbar. Diese ist eine thermodynamische Größe und ist über die Anzahl der umgesetzten Elektronen (Elektrodenreaktionswertigkeit) *n*, der Faraday-Konstant *F* und der freien Enthalpie *ΔG* gegeben durch:

$$E = \frac{-\Delta G}{nF} \qquad \textbf{2.15}$$

Betrachtet man nun die Interaktion einer Lösung (System I) mit einem in diese eingetauchten inerten Metall (System II), so erfolgt zunächst die Ausbildung einer starren elektrolytischen Doppelschicht (Helmholzschicht). Es findet jedoch kein Austausch von Ionen statt, sondern aufgrund eines Redoxgradienten erfolgt eine Elektronenübertragung bis sich ein Gleichgewicht ein-

gestellt hat. Voraussetzung dafür ist, dass die sogenannte Redoxelektrode aus einem inerten Material wie Platin, Gold oder Glas-Kohlenstoff besteht und ein Redoxsystem in der Lösung vorliegt:[71]

$$Ox + ne^- \rightleftharpoons Red \qquad \textbf{2.16}$$

Die Triebkraft hinter diesen Ladungstransfer beruht auf den verschiedenen chemischen Potentialen μ_i der Komponenten i in der Lösung und der Elektrode. Für einen kathodischen Prozess gilt: $\boldsymbol{\mu_i(II) > \mu_i(I)}$ und Elektronen werden von der Elektrode an die Lösung abgegeben (*Reduktion* der gelösten Substanz). Hingegen gilt für einen anodischen Prozess: $\boldsymbol{\mu_i(I) > \mu_i(II)}$ und Elektronen werden von der Lösung auf die Elektrode übertragen (*Oxidation* der gelösten Substanz). Der Ladungstransfer erfolgt solange, bis sich erneut ein Gleichgewicht eingestellt hat: $\boldsymbol{\mu_i(I) = \mu_i(II)}$.[72] Das hier vorliegende Redoxpotential und somit die Richtung der Reaktion kann mit Hilfe der Nernst-Gleichung berechnet werden:[71]

$$E_{Red/Ox} = E^0_{Red/Ox} + \frac{RT}{nF} ln \frac{a_{Ox}}{a_{Red}} \qquad \textbf{2.17}$$

Hinter der Helmholzdoppelschicht bildet sich über die Zeit eine weitere Schicht aus, die Nernstsche Diffusionsschicht. Die Schichtdicke verändert sich mit der Zeit, indem sie quasi in die Lösung hineinwächst. Die Triebkraft der Reaktanden für die Überwindung dieser Schicht ist einzig die Diffusion, wodurch diese der geschwindigkeitsbestimmende Schritt für voltammetrische Messmethoden ist. Für die Durchführung von elektrochemischen Messungen (siehe **Abb. 2.4-1**) bedarf es neben drei unterschiedliche Elektroden und eines inerten Elektrolyten auch einer präzisen elektronischen Steuer- und Messeinheit, dem Potentiostat (elektronischer Regelverstärker), welcher die Stromstärke in Abhängigkeit zu einer angelegten definierten Spannung (Potential) misst.

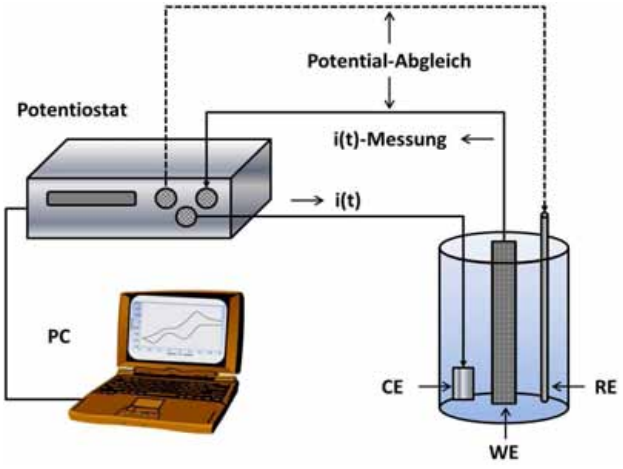


Abb. 2.4-1: *Schematische Darstellung der Drei-Elektroden-Messanordnung.*

Die drei verwendeten Elektroden sind zum einen die Arbeitselektrode (WE, *Working Electrode*), an der die eigentliche elektrochemische Reaktion (Oxidation / Reduktion) der zu untersuchenden Substanz stattfindet. Zum anderen eine aus einem inert-Metall (Platin) bestehende Gegenelektrode (CE, *Counter Electrode*) oder auch als Hilfselektrode bezeichnet, die den Stromfluss von der Spannungsquelle durch die Lösung zur Arbeitselektrode reguliert. Die dritte verwendete Elektrode ist die Referenzelektrode (RE, *Reference Electrode*) mit einem definierten Potential, die für die Aufrechterhaltung des an die WE angelegten Potentials benötigt wird. Dieser Stromfluss zwischen WE und CE wird mit Hilfe eines Überschusses an einem inerten Leitsalzes (Elektrolyt) in der Lösung gezielt verringert, um diesen Spannungsabfall relativ klein zu halten. Es bedarf jedoch einer dritten Elektrode, der Referenzelektrode, um letztendlich diesem Effekt als Fehlerquelle entgegenzuwirken. Diese Elektrode ist ebenfalls an den Potentiostaten angeschlossen und wird von diesem sehr hochohmig angesteuert, wodurch kein Stromfluss zwischen ihr und der WE erfolgen kann und sich auch das Potential der RE gegenüber der Lösung nicht ändert. Die eigentlichen Messgrößen sind demnach nicht die Klemmspannung zwischen WE und CE, sondern vielmehr die variabel steuerbare Potentialdifferenz zwischen WE und RE und der Stromfluss zwischen WE und CE. Die für elektrochemische Messungen gebräuchlichsten Messmethoden werden im Folgenden kurz beschrieben.[72]

2.4.2 Zyklische Voltammetrie

Die zyklische Voltammetrie (CV, *Cyclic Voltammetry*) oder auch Dreieckspannungsmethode ist ein analytisches Verfahren der Elektrochemie, dass vorwiegend zur Untersuchung von reversiblen Elektrodenprozessen und kinetischen Studien dient. Dabei liefert sie Informationen über die Oxidierbarkeit / Reduzierbarkeit von Substanzen, sowie der Anzahl der dabei übertragenen Elektronen und die Reversibilität dieses heterogenen Elektronentransfers.

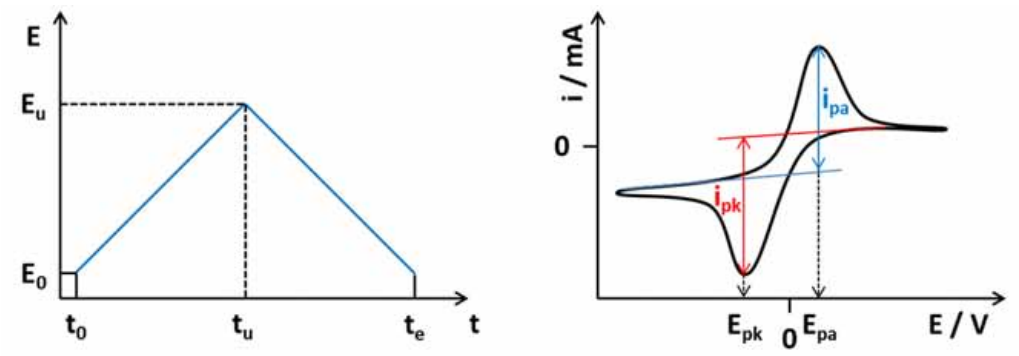


Abb. 2.4-2: *Schematische Darstellung der CV (links) und einer Strom-Spannungskurve (rechts).*

In einem zyklovoltammetrischen Experiment wird ausgehend von einem Startpotential E_0 ein sich zeitlich linear änderndes Potential $E(t)$ an der Arbeitselektrode angelegt. Nach Erreichen eines Umkehrpotentials E_u wird dieses zeitlich linear wieder zurück zum Startpotential E_0 geführt (Dreiecksspannungsmethode) (siehe **Abb. 2.4-2**, **links**). Simultan wird direkt der fließende Strom i zwischen CE und WE als Funktion des angelegten Potentials E gemessen. Die zeitliche Änderung des angelegten Potentials (Vorschubgeschwindigkeit) ist dabei abhängig vom Elektrodenmaterial sowie von der Elektrodengeometrie und hat erheblichen Einfluss auf das CV. Zudem sollte das elektrochemische Potentialfenster so gewählt werden, dass die diffusionskontrollierten Redoxreaktionen der zu analysierenden Spezies auch in diesem Bereich erfolgen können. Aus der resultierenden Strom-Spannungskurve (Zyklovoltamogramm) (siehe **Abb. 2.4-2, rechts**) lassen sich charakteristische Größen, wie auftretende Spitzenströme i_{pa} (anodischer Spitzenstrom), i_{pk} (kathodischer Spitzenstrom) und die zugehörigen Potentiale E_{pa} (anodisches Spitzenpotential), E_{pk} (kathodisches Spitzenpotential) ablesen, so dass mit Hilfe der **Gleichung 2.18** das Redoxpotential für diese Verbindung errechnet werden kann.[72]

$$E_{Red/Ox} = \frac{E_{pk}+E_{pa}}{2} \qquad \textbf{2.18}$$

2.4.3 Gepulste voltammetrische Messmethoden

Differenz-Puls-Voltammetrie (DPV, *Differential-Puls-Voltammetry*), wie auch die Rechteckwellen-Voltammetrie (SWV, *Square-Wave-Voltammetry*) sind beides universelle und sehr häufig verwendete gepulste voltammetrische Bestimmungsmethoden, die sich nicht nur für irreversible sondern auch für reversible Systeme sehr gut eignen, zumal diese Methoden nur sehr kleine Konzentrationen einer Spezies benötigen.[73]

Sowohl bei der DPV, als auch bei der SWV wird eine treppenförmig variierte Gleichspannung mit dem Betrag ΔE_s (Potentialstufe) mit einem Rechteckpuls und einer spezifischen Amplitude ΔE_p überlagert, so dass dieser stets mit dem Beginn einer jeder Treppenstufe gestartet wird. Der Unterschied zwischen diesen beiden gepulsten Techniken ist die Pulssequenz, die bei der SWV viel höher ist als bei der DPV (siehe **Abb. 2.4-3, links**). Der Strom i wird am Ende des Rechteckpulses und am Ende jeder Treppenstufe gemessen, so dass jeweils die Differenz eines Signalpaares gegen Ende der regulären Treppenstufe und gegen Ende des aufgesetzten Rechteckpulses für die Auswertung herangezogen wird.

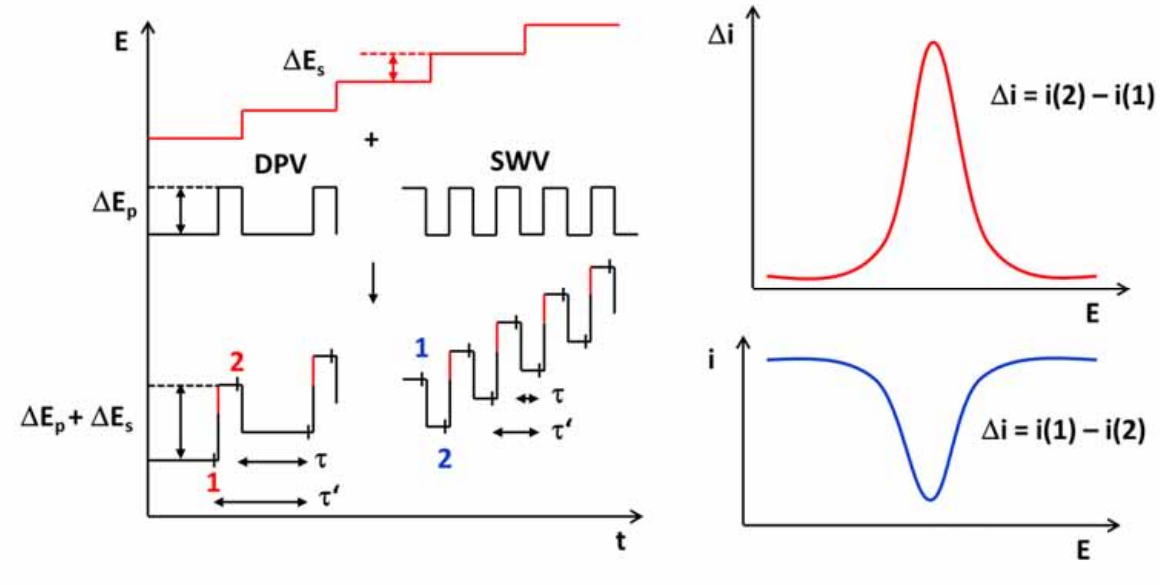


Abb. 2.4-3: *Schematische Darstellung der gepulsten Voltammetrie (links), einer DPV-Strom-Spannungskurve (rechts, oben) und einer SWV-Strom-Spannungskurve (rechts, unten).*[74]

Die resultierenden Strom-Spannungskurven weisen im Bereich der Halbstufenpotentiale die größte Steilheit auf, was hier zu der größten Spannungsänderung ΔE und somit zum größten Stromfluss führt und glockenförmige Strom-Spannungskurven ausgebildet werden (siehe **Abb. 2.4-3, rechts**).

2.4.4 Chronoamperometrie (CA)

Während bei der zyklischen Voltammetrie das angelegte Potential linear mit der Zeit geändert wird, erfolgt bei einem Chronoamperometrie-Experiment die Änderung des Potentials sprunghaft von einem Startpotential E_0 auf ein neues Potential E_e (siehe **Abb. 2.4-4, links**). Anschließend wird das zwischen der WE und der RE angelegte Potential über eine gewisse Zeitspanne τkonstant gehalten und der zeitliche Verlauf des Stromflusses gemessen (siehe **Abb. 2.4-4, rechts**). Danach erfolgt erneut eine Potentialänderung entweder zurück zum Ausgangspotential E_0, oder aber das Potential wird um ein vordefinierte Potentialdifferent ΔE verändert, wodurch über einen Potentialbereich gescannt werden kann. Im einfachsten Fall wählt man die beiden Potentiale so, dass bei E_0 keine elektrochemische Reaktion stattfindet, während hingegen bei E_e die elektrochemische Redoxreaktion abläuft.

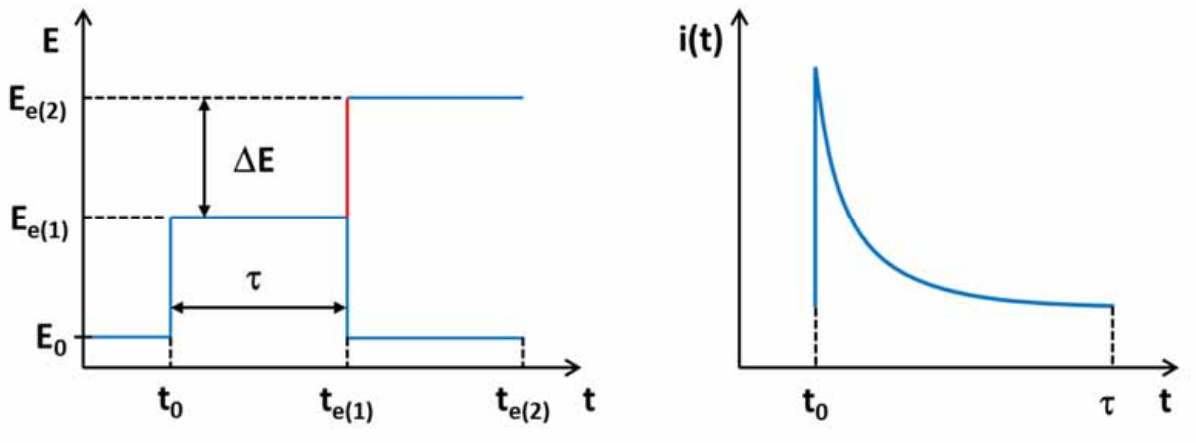


Abb. 2.4-4: *Schematische Darstellung der Chronoamperometrie (links) und der Zeitabhängigkeit des Stroms (rechts).*[75]

Die geeigneten Potentialwerte können zuvor durch entsprechende elektrochemische Messungen (CV, SWV, DPV) ermittelt werden. Entscheidend ist, dass es während der gesamten Messung zu keiner Durchmischung der Lösung kommt, weil damit die aufgebaute diffusionskontrollierte Nernstsche Diffusionsschicht vor der Arbeitselektrode zerstört wird.

Diese Messtechnik wird in Kombination mit diversen spektroskopischen Methoden erfolgreich als Spektroelektrochemie (SEC) angewendet (für Details siehe **Kapitel 3.2**).

Kapitel 3

Spektroelektrochemie – neue Wege zur Charakterisierung

Spektroelektrochemie ist ein durch Kombination spektroskopischer und elektrochemischer Methoden entstandener Wissens- und Forschungsbereich der Chemie, der nicht nur Erkenntnisse über den Ladungstransfer zwischen Reaktionspartnern Auskunft gibt, sondern auch über deren Struktur.[76]

3.1 Allgemein

Elektrochemische Untersuchungen liefern thermodynamische und kinetische Informationen über photochemische Elektronentransferprozesse.[77] Daneben bieten elektrochemische Messmethoden einen Einblick in das Redoxverhalten, die Lage der HOMO und LUMO Orbitale oder Bandlückenenergien einer Verbindung. Allerdings können damit nur selten elektroaktive Spezies und die molekulare Identität einer neuen Spezies eindeutig identifiziert werden oder gar Aussagen bezüglich der Struktur oder den optischen Eigenschaften dieser Spezies getroffen werden.

In den vergangenen zwei Jahrzehnten nahm die Zahl von Veröffentlichung von spektroelektrochemischen Techniken, Tandem-spektroskopischen und elektrochemischen Methoden stark zu.[77] Spektroskopische Informationen über Moleküle in Form von Schwingungsfrequenzen, molare Extinktionskoeffizienten, Lumineszenzintensitäten und elektronischen oder Magnetresonanzfrequenzen sind heutzutage routinemäßig zugängig. Daher ist es naheliegend, dass eine Kombination der verschiedenen elektrochemischen und spektroskopischen Methoden im Wesentlichen nicht nur zur Aufklärung von Elektronentransferreaktionsmechanismen beiträgt, sondern auch für ein Verständnis der grundlegenden molekularen Zustände an den Elektrodengrenzflächen sorgt.[77]

Spektroelektrochemische Untersuchungen können sowohl als *ex-situ*, als auch *in-situ* Messmethoden erfolgen. Der Schwerpunkt der spektroelektrochemischen Techniken liegt heutzutage auf *in-situ* Messmethoden. Jede dieser verschiedenen Messtechniken hat Vor- und Nachteile, die vor der Durchführung des Experiments gegeneinander abgewogen werden müssen. Bei der konventionellen *Spektroelektrochemie* (SEC) wird typischerweise neben einem Überschuss an Leitelektrolyten eine niedrige Konzentration des Analyten und eine geeignete Messzelle mit geringem Volumen verwendet. Anschließend wird die zu untersuchende Verbindung mittels einer *in-situ* spektroskopischen Untersuchungstechnik in Kombination mit einer geeigneten elektrochemischen Methode (Chronoamperometrie, Chronocoulometrie oder Chronopotentiometrie) analysiert (siehe **Abb. 3.1-1**). Es werden nicht nur optische Spektroskopietechniken wie z.B. UV/Vis-NIR-Absorption, Lumineszenz, Ellipsometrie oder Raman- und IR-Spektroskopie für die Charakterisierung verwendet,[78] sondern auch andere Techniken wie Massenspektrometrie, EPR- und NMR, Mößbauer oder Hochvakuum-Röntgentechniken (XPS oder AES) finden Anwendung.[77]

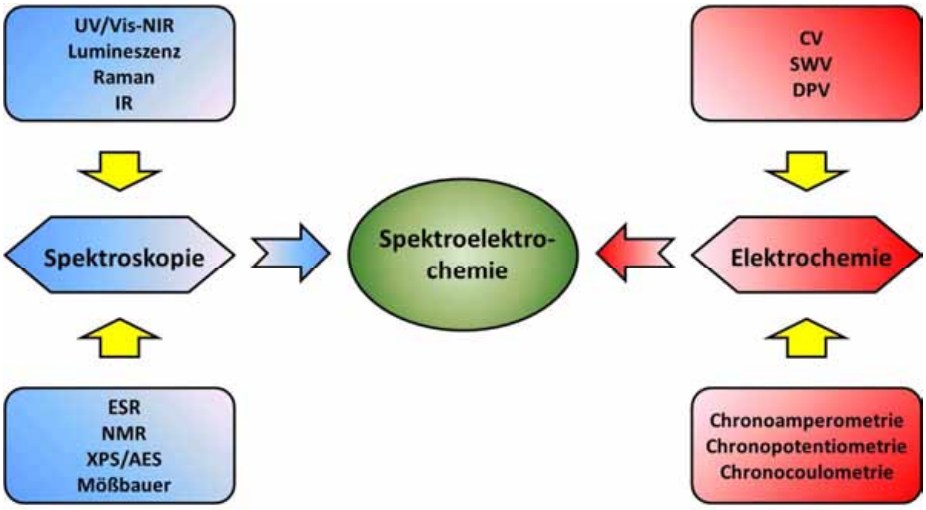


Abb. 3.1-1: *Schematische Übersicht: mögliche SEC-Kombinationen.*

Aufgrund der Tatsache, dass nahezu alle Spektroskopiearten für SEC-Messungen genutzt werden können, sind nicht nur die Aufklärung und die Verfolgung der Dynamiken von Elektronentransfermechanismen oder der Nachweis von gebildeten, geladenen Zwischenprodukten in Elektrodenreaktionen sowie die Aufklärung von Grenzflächenstrukturen möglich, sondern es können auch Strukturänderungen während eines Ladungstransfers studiert werden.

Die Limitierung der SEC liegt meist bei dem Zugang zu einem geeigneten Spektroelektrochemie-Aufbaus, bestehend aus einer *in-situ* Messzelle sowie dem z.T. magnetisch-sensitiven Elektrochemieaufbau. Hauptaugenmerk liegt dabei auf dem Zelldesign mit der Drei-Elektrodenanordnung, die erst eine kontrollierte potentialabhängige Untersuchung von redoxaktiven Substanzen ermöglicht. Die Entwicklung eines SEC-Aufbaus orientiert sich in erster Linie an der Art der angewendeten Spektroskopie und des verwendeten Messgerätes. Diese definieren nicht nur das Zelldesign und die Orientierung der Zelle im Strahlengang, sondern auch die Art der Elektroden, insbesondere der Arbeitselektrode. Je Messmethode muss die Arbeitselektrode lichtdurchlässig (Transmissionstechniken) oder reflektierend (Reflexionsmessungen) sein. Zusätzlich sollte eine SEC-Zelle einen möglichst geringen Volumenraum im Bereich der Arbeitselektrode aufweisen, dem Ort der Detektion der redoxaktiven Spezies. Der Grund hierfür ist erstens die schnelle Ausbildung eines elektrochemischen Gleichgewichtes bei Anlegen eines Potentials an die Arbeitselektrode [77] und zweitens die Erzeugung einer hohen Konzentration der geladenen oder veränderten Spezies am Ort der Detektion, so dass diese gegenüber der ursprünglichen Spezies in der Lösung im Überschuss vorliegt.

3.2 Spektroelektrochemie an Kohlenstoffnanoröhren

In diesem Abschnitt werden nicht nur die im Rahmen dieser Dissertation erfolgreich verwendeten und neuentwickelten spektroelektrochemischen Messmethoden näher erläutert, es wird auch auf ihre Anwendungen in Verbindung mit SWCNT eingegangen.

Hintergrund der Entwicklung dieser neuen Messtechniken ist die spektroelektrochemische Charakterisierung von Kohlenstoffnanohybridsystemen sowie die Bestimmung von ladungsgetrennten Zuständen und damit verbunden die Verfolgung und eindeutige Verifizierung spektraler Signaturen von reduzierten bzw. oxidierten SWCNT in Suspensionen. Es werden schematisch ein Teil der gewonnenen Ergebnisse in Bezug auf Kohlenstoffnanoröhren bereits an dieser Stelle dargestellt. Diese dienen schließlich als Grundlage für die späterfolgenden Diskussionen der Ergebnisse im **Kapitel 6** und **Kapitel 7**.

3.2.1 UV/Vis-NIR-Absorption-Spektroelektrochemie

Basierend auf den Grundlagen eines Transmissionsexperimentes [79] wurde ein entsprechender UV/Vis-NIR-Absorption-Spektroelektrochemie-Aufbau von Christian Ehli [80] entwickelt.

Dieser Aufbau beinhaltet neben einer hausgefertigten 2,3 mm dicken Dreihalstransmissionszelle aus Glas, eine optisch transparente Arbeitselektrode in Form eines Platin-Netzes, ein Platin-Blech als Gegenelektrode und einen Silberdraht als Quasi-Referenzelektrode (siehe **Abb. 3.2-1** und **Abb. 9.1-3** im graphischen Anhang, **Kapitel 9.1.2**). Ein anderes optisch transparentes Elektrodenmaterial für die Arbeitselektrode wie ITO hat sich in Verbindung mit Kohlenstoffnanoröhren als nicht geeignet erwiesen. Mit einem entsprechenden Zellhalter kann dieser Aufbau in Verbindung mit jedem Absorptionsspektrometer verwendet werden. Aufgrund der Charakterisierung von Kohlenstoffnanohybridsystemen wurden alle UV/Vis-NIR-Absorption-Spektroelektrochemie-Messungen mit dem UV/Vis-NIR-Absorptionsspektrometer CARY 5000 von VARIAN durchgeführt (siehe **Abb. 9.1-4** im graphischen Anhang, **Kapitel 9.1.2**). Mit diesem war es möglich auch die Änderungen der kohlenstoffnanoröhrenspezifischen E_{11}-Absorptionsübergänge im NIR ab 900 nm und hin zu 1600 nm potentialabhängig zu verfolgen.

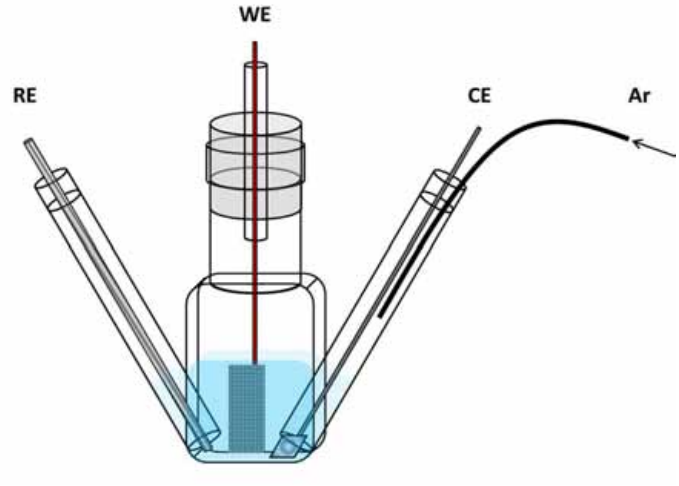


Abb. 3.2-1: *Schematische Darstellung der UV/Vis-NIR-Absorption-Spektroelektrochemie-Messzelle mit Drei-Elektrodenanordnung.*

In der Literatur erfolgt die Spektroelektrochemie von Kohlenstoffnanoröhren nicht in Suspensionen sondern als dünne Schichten von Nanoröhren, die auf Elektrodenoberflächen aufgebracht sind. Die Arbeitselektrode besteht dabei entweder aus einem reinen Kohlenstoffnanoröhrenfließ, einem sogenannten Buckypaper oder aus einem dünnen SWCNT-Film, der auf einer inerten Elektrode (Pt, Au, ITO) aufgetragen ist.[81] Heller *et al.* gelang es 2005 einzelne Kohlenstoffnanoröhren als Nanoelektroden in Verbindung mit CV Messungen zu untersuchen.[82] Sie präsentierten später die theoretische Beschreibung der Kinetik des elektrochemischen Ladungstransfers und die elektrochemische Dotierung von SWCNT.[83] Kavan und Dunsch bestätigten diese Ergebnisse mit ihren Arbeiten (*in-situ* UV/Vis-NIR-Absorption- und Raman-Spektroelektrochemie) auf die im nächsten Unterpunkt eingegangen wird.[81],[84]

Für Suspensionen werden vorzugsweise wässrige Elektrolytlösungen unter Zugabe von Stabilisatoren wie SDS, SDBS oder DNS verwendet. Diese Systeme unterliegen jedoch einer Limitierung, bedingt durch den relativ kleinen elektrochemischen Potentialbereich von Wasser, der zwischen +0,4 und -0,9 V liegt. Aufgrund ihres viel breiteren elektrochemischen Potentialfensters bieten sich aprotische Lösungsmittel wie THF, DMSO und DMF als geeignete Alternativen an. Es müssen für diese Suspensionen z.T. oberflächenaktive Substanzen zur Stabilisierung der Röhren zugesetzt werden. Aber auch ionische Flüssigkeiten mit einem extrem breiten Potentialbereich können als „Lösungsmittel“ für stabile Kohlenstoffnanoröhren-Suspensionen verwendet werden.[85]

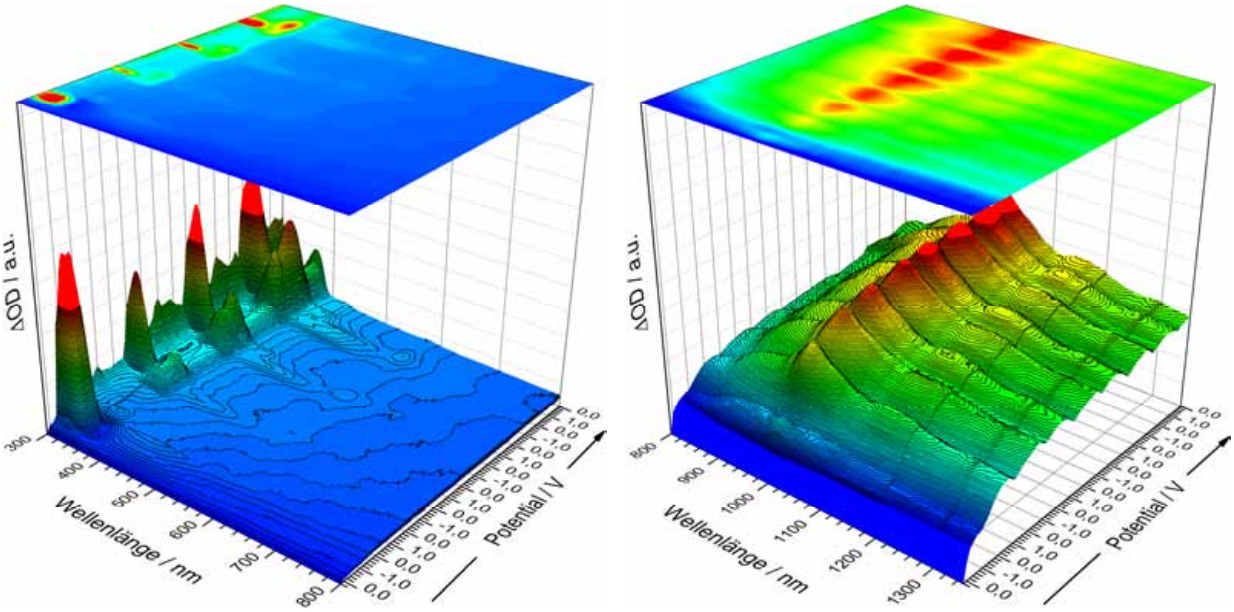


Abb. 3.2-2: *Differentielle Spektren der UV/Vis-NIR-Absorption-Spektroelektrochemie-Messung einer CoMoCat-Suspension in THF mit $N(tBu)_4PF_6$ (0,05 M): Vergrößerung des Vis Bereiches (links) und Vergrößerung des NIR-Bereiches (rechts) über 4 Zyklen zwischen -1,0 und +1,0 V vs. Ag-Draht.*

Es bedarf einer speziellen Probenpräparation (siehe **Kapitel 5.3**), um eine stabile Kohlenstoffnanoröhren-Suspension für spektroelektrochemische Messungen herzustellen. Neben einem elektrochemisch geeigneten Lösungsmittel muss die Suspension einen Leitelektrolyt mit entsprechender Konzentration (ca. 0,01 bis 0,05 M) enthalten und es muss durch eine Sättigung mit Argon frei von Sauerstoff sein.

Die Beobachtung des amphoteren Verhaltens der Nanoröhren bei Anlegen von verschiedenen elektrochemischen Potentialen kann den differentiellen Spektren der 3D UV/Vis-NIR-Absorption-Spektroelektrochemie in **Abb. 3.2-2** entnommen werden. Eine Form von Dotierung der SWCNT, die sogenannte elektrochemische Dotierung, erfolgt durch das Anlegen eines Potentials. Diese Beobachtungen können mit Hilfe eines starren Bändermodells erklärt werden, bei dem eine Verschiebung des Fermi-Niveaus (E_F) zwischen den *van Hove*-Singularitäten erfolgt. Die Bandstruktur (DOS) bleibt jedoch erhalten. Es wird angenommen, dass sich die Lage des Fermi-Niveaus in reinen (undotierten) SWCNT zwischen den *van Hove*-Singularitäten der S_{11}-Übergänge befindet. Die absoluten Positionen des E_F in einzelnen isolierten SWCNT sind nicht identisch, besitzen aber einen linearen Bezug zu der Bandlückenenergie. Eine Dotierung führt zu einer Verschiebung, (dotierungsinduzierte Verschiebung (ΔE_F)) des Fermi-Niveaus und damit verbunden zu einer Änderung der Besetzung der elektronischen Zustände in der Nähe des Fermi-Niveaus.

Aufgrund des amphoteren Entleerens oder Auffüllens des entsprechenden Valenz- oder Leitungsbandes (p-Dotierung / n-Dotierung) sind alle möglichen Übergänge zwischen den *van Hove*-Singularitäten ausgelöscht, deren Übergangsenergien (ΔE_{ii}) die Bedingung der **Gleichung 3.1** erfüllen.[81]

$$\Delta E_{ii} \leq 2\Delta E_F \qquad \textbf{3.1}$$

Es ist zum Beispiel ausreichend, mit Hilfe eines Potentials von ca. 0,7 eV, SWCNT mit 1,3 nm und 1,4 nm Durchmesser zu dotieren und somit die ersten beiden Übergänge S_{11} und S_{22} in den halbleitenden Röhren auszulöschen. Der erste metallische Übergang (M_{11}) bleibt hingegen unbeeinflusst.[81] Die tatsächliche Lage des Fermi-Niveaus kann durch Messungen der Thermoelektrizität, Reflektivität, von Ramanspektren oder über elektrochemische Daten bestimmt werden.[83],[86]

In **Abb. 9.1-5** sind die 2D Projektionen der differentiellen Spektren aus **Abb. 3.2-2** dargestellt. Diese differentiellen spektroelektrochemischen Daten sind qualitativ gleich den entsprechenden UV/Vis-NIR Spektren von SWCNT, die chemisch mit Brom p- / oder mit Kalium n-dotiert wurden.[87]-[89] Mit Zunahme der Dotierung erfolgt ein starkes Ausbleichen der Absoptionsbanden aller drei Übergänge (S_{11}, S_{22} und M_{11}). So weisen Absorptionsspektren stark dotierter SWCNT fast keine Bandenstrukturen mehr auf. Mit Hilfe einer gezielten Dotierung über definierte Potentialschritte, wie sie bei spektroelektrochemischen Messungen möglich sind, können diese Effekte der sukzessiven Auslöschung möglicher Übergänge eindeutig verfolgt werden. Ein elektrochemischer Scan über einen Potentialbereich von +1,0 hin zu -1,0 V mit 4 Wiederholzyklen, wie in **Abb. 3.2-2** dargestellt, zeigt, dass bei dem Anlegen dieser relativ geringen Potentiale vorwiegend die elektronischen Übergänge der halbleitenden Nanoröhren ausgelöscht werden. Eine Abnahme der Absorbanz und eine Verschiebung der Absorptionsmaxima zu längeren Wellenlägen werden mit steigendem angelegtem Potential im spektralen NIR-Bereich sowie im Bereich der S_{22} Übergänge ersichtlich. Dies gilt sowohl für das Anlegen eines oxidativen wie auch eines reduktiven Potentials. Die Reversibilität dieser Reaktion, der elektrochemischen Dotierung, kann zum einen durch das Ansteigen der Absorbanz bis hin zur Rückkehr zu der ursprünglichen Absorbanz, zum anderen durch die Rückverschiebung der Absorptionsmaxima zur Ausgangswellenlänge gezeigt werden.

Ein vollkommen differentielles Verhalten hingegen zeigen die metallischen SWCNT. Wird ein reduktives Potential angelegt, so erfolgt ein starker Anstieg der Absorbanz im Spektralbereich der M_{11} Übergänge, jedoch keine Verschiebung der Maxima. Dieser Prozess ist auch vollständig reversibel. Es erfolgen jedoch keine Veränderungen in Gegenwart von oxidativen Potentialen. Eine allgemeine Erklärung dieses Effektes steht jedoch noch aus.

3.2.2 Raman-Spektroelektrochemie

Ramanspektroskopie ist eine wichtige Messmethode zur Charakterisierung von Kohlenstoffnanoröhren. Auch der Grad der Dotierung von SWCNT kann untersucht werden. Der Grund hierfür liegt wie bei der Absorptionsspektroskopie bei den erlaubten optischen Übergängen zwischen den *van Hove*-Singularitäten und / oder den exzitonischen Übergängen, die eine starke Resonanzverstärkung der Ramanstreuung in SWCNT erzeugen. Die Intensität der Stokes-Ramanbanden kann durch folgende Gleichung bestimmt werden:[81]

$$I \cong \left|(E_L - \Delta E_{ii} - i\gamma)\left[E_L - \Delta E_{ii} - E_{ph} - i\gamma\right]\right|^{-2} \qquad \textbf{3.2}$$

E_L ist die Laserphotonenenergie, ΔE_{ii} ist die Energie des optischen Übergangs, E_{ph} ist die Raman-Photonenergie und γ ist die Dämpfungskonstante. Die auftretende Intensitätsverstärkung ist um ca. 2 – 4 Größenordnungen höher, wenn die Übergangsenergie der Energie der einfallenden bzw. gestreuten Photonen entspricht. Folglich ist die Ramanstreuung in SWCNT sehr selektiv für die Röhren, die resonant mit der Energie des jeweiligen optischen Übergangs angeregt werden.[90]

Dotierungseffekte bewirken nicht nur eine Reduzierung der Bandenintensitäten der optischen Übergänge in UV/Vis-NIR-Absorptionsspektren, sondern auch die Ramanintensitäten werden aufgrund des sukzessiven Verlustes der Resonanz mit dem Grad der Dotierung verringert. Diese, durch Dotierung hervorgerufenen Veränderungen sind ebenfalls reversibel und können mit Hilfe der Raman-Spektroelektrochemie untersucht werden. Es gibt jedoch weitere sichtbare Effekte, die durch Raman-Spektroelektrochemie beobachtet werden können. So bewirkt eine elektrochemische Veränderung der Ladungsdichte erwartungsgemäß eine *Breit-Wigner-Fano* (BWF)-Verbreiterung der G-Bande in metallischen Nanoröhren, die aus der Phonon-Elektron-Kopplung resultiert.[81] Die typische BWF-Bandenform wird ausgelöscht, wenn Elektronen aus dem Valenzband von metallischen SWCNT bei anodischen Potentialen (p-Dotierung) entfernt werden. Aufgrund des BWF-Effekts ist eine Analyse von spektroelektrochemischen Daten in Bezug auf Ladungstransfer schwierig, zumal die BWF-Verbreiterung ein wesentliches Merkmal von SWCNT-Bündel ist und in isolierten SWCNT nicht auftritt.[81] Daneben treten dotierungsbedingte spezifische Ramanbandenveränderungen auf. Eine starke n-Dotierung, wie es durch Zugabe von Kalium oder Cäsium hervorgerufen werden kann, bewirkt eine Verschiebung der Ramanbandenmaxima zu kleineren Wellenzahlen, wohingegen eine p-Dotierung durch Brom eine Verschiebung zu höheren Wellenzahlen bewirkt.[88]

Die radialen Atmungsmoden (*RBM*) von SWCNT eignen sich besonders gut für Untersuchungen von röhrenspezifischen Effekten, weil ihre Frequenzen direkt abhängig vom Röhrendurchmesser sind (siehe **Gleichung 1.2**). Eine elektrochemische Dotierung verringert die RBM-Intensitäten aufgrund des Verlustes der Resonanzbedingungen. Jedoch bleibt die Frequenz der RBM bei kleinen Potentialen nahezu unverändert. Durch eine sehr starke p- / n-Dotierung verschieben sich die RBM-Banden hin zu größeren Frequenzen. Dieser Effekt ist auf die ladungsinduzierte Kontraktion der C-C-Bindung und auf das Brechen der *van der Waals*-Kräfte zurückzuführen, welche die SWCNT in einem Bündel zusammenhalten.[81],[91],[92] Somit lässt sich die Beobachtung erklären, dass die Blauverschiebung der RBM für einzelne Nanoröhren erheblich stärker ausgeprägt ist, als in Proben mit einem hohem Anteil an gebündelten SWCNT.

Die G-Bande zeigt, ähnlich den RBM-Banden, auch eine Intensitätsabschwächung aufgrund des Verlustes der Resonanz bei der Induktion einer Dotierung entsprechend der Verschiebung des Fermi-Niveaus. Die Frequenz und die Form der G-Bande hingegen sind viel empfindlicher gegenüber Dotierung als die RBM-Banden. Demzufolge ist die G-Bande besonders geeignet für die Untersuchung von Dotierungsinduzierten Veränderungen der C-C-Bindung, BWF Verbreiterung und einigen anderen z.T. auftretenden Effekten, wie dem Peierls-Übergang in metallischen SWCNT.[81] So tritt durch p-Dotierung eine induzierte Frequenzänderung in Form einer regelmäßigen Blauverschiebung in der G-Bande auf. Diese Verschiebung ist unabhängig vom Dotierungsgrad. Allerdings ist eine derartige Beobachtung für n-Dotierung nicht ersichtlich. Zudem wird dieser Effekt nicht klar verstanden, weil sich die auftretenden Verschiebungen entgegen den Trends und den erwarteten nicht-monotonen Anomalien verhalten.[81],[93]-[95]

Die G‘-Mode weist eine viel höhere Empfindlichkeit gegenüber elektrochemischer anodischer Dotierung als die G-Bande und wurde als erstes von Corio *et al.* gezeigt.[96],[97] Ähnlich der G-Bande erzeugt eine p-Dotierung eine entsprechende Frequenzverschiebung der G’-Mode sowohl für metallische als auch für halbleitende Nanoröhren. Wird das DOS Profil für die jeweiligen resonant angeregten Röhren in Betracht gezogen, wird ersichtlich, dass die Verschiebung der G‘-Mode in anodischen p-dotierten SWCNT relativ gut mit dem berechneten Ladungstransfer übereinstimmt.[96] Der Grund für dieses spektroelektrochemische Verhalten der G'-Bande liegt an der Doppelresonanzstreuung und der starken Abhängigkeit der G‘-Mode des *k*-Vektors. Diese Bande eignet sich somit hervorragend für die Charakterisierung und den Nachweis von Dotierungseffekten ins Kohlenstoffnanoröhrenhybridsystemen.[98],[99]

3.2.2.1 FT-Raman-Spektroelektrochemie

Im Rahmen dieser Arbeit wurde eigens ein Aufbau für die Messung von Ramanspektren unter verschiedenen elektrochemischen Bedingungen entwickelt. Der neue Raman-Spektroelektrochemie-Aufbau basiert auf der Messung der Reflexion des Ramanlichtes, nicht wie bei der UV/Vis-NIR-Absorption-Spektroelektrochemie auf einer Transmissionsmesstechnik.

Die spektroelektrochemischen Ramanmessungen wurden mit dem FT-Ramanspektrometer RFS 100 von BRUKER durchgeführt. Als Anregung der Proben diente ein Nd:YAG Laser mit 1064 nm Anregungswellenlänge. Der Messaufbau beinhaltet neben der bereits erwähnten hausgefertigten 2,3 mm dicken Dreihalszelle aus Glas, eine optisch transparente Arbeitselektrode in Form eines Platin-Netzes, ein Platin-Blech als Gegenelektrode und ein Silberdraht als Quasi-Referenzelektrode (siehe **Abb. 9.1-6**). Zusätzlich wurde eine reflektierende Fläche in Form eines goldbedampften Mikroskopobjektträgers auf der Anregungsstrahl abgewandten Seite der Zelle angebracht um einen Teil der Streustrahlung zusätzlich in Richtung der Detektion zu lenken und die Signalintensität zu erhöhen. Der Vorteil dieses FT-Ramanmessgerätes war nicht nur der einfache Messaufbau und die gezielte Fokussierung des Anregungsstrahls auf die Arbeitselektrode durch einen elektronisch steuerbaren Probentisch, sondern auch die hochauflösende und schnelle Datenaufnahme ermöglichten die Messung qualitativ hochwertiger und reproduzierbarer spektroelektrochemischer Ramanspektren.

Wie auch bei UV/Vis-NIR-Absorption-Spektroelektrochemie bedarf es einer speziellen Probenpräparation (siehe **Kapitel 5.3.1**), um stabile Kohlenstoffnanoröhren-Suspensionen für spektroelektrochemische Ramanmessungen herzustellen. Das verwendete Lösungsmittel sollte so gewählt werden, dass die Ramanbanden des Lösungsmittels nicht mit den charakteristischen SWCNT-Ramanbanden überlagern. Dennoch sollte möglich sein, in diesem eine stabile SWCNT-Suspension mit einem Leitelektrolyten entsprechender Konzentration (ca. 0,05 M) herstellen zu können. Als geeignete Lösungsmittel für diese Messungen haben sich THF, DMF und DMSO, aber auch Wasser für einige Nanohybridsysteme erwiesen. Die Suspensionen und die Messzelle wurden vor jeder Messung mittels Sättigung mit Argon von Sauerstoff befreit, um den Einfluss dessen während der Messung auszuschließen. Ein elektrochemischer Scan als 3D Darstellung der differentiellen Spektren über einen Potentialbereich von +1,0 hin zu -1,0 V mit 3 Wiederholzyklen ist in **Abb. 3.2-3** dargestellt. Korrespondierend dazu sind in **Abb. 9.1-7** (siehe graphischer Anhang, **Kapitel 9.1.2**) die 2D Projektion der gleichen spektroelektrochemischen FT-Ramanmessung abgebildet.

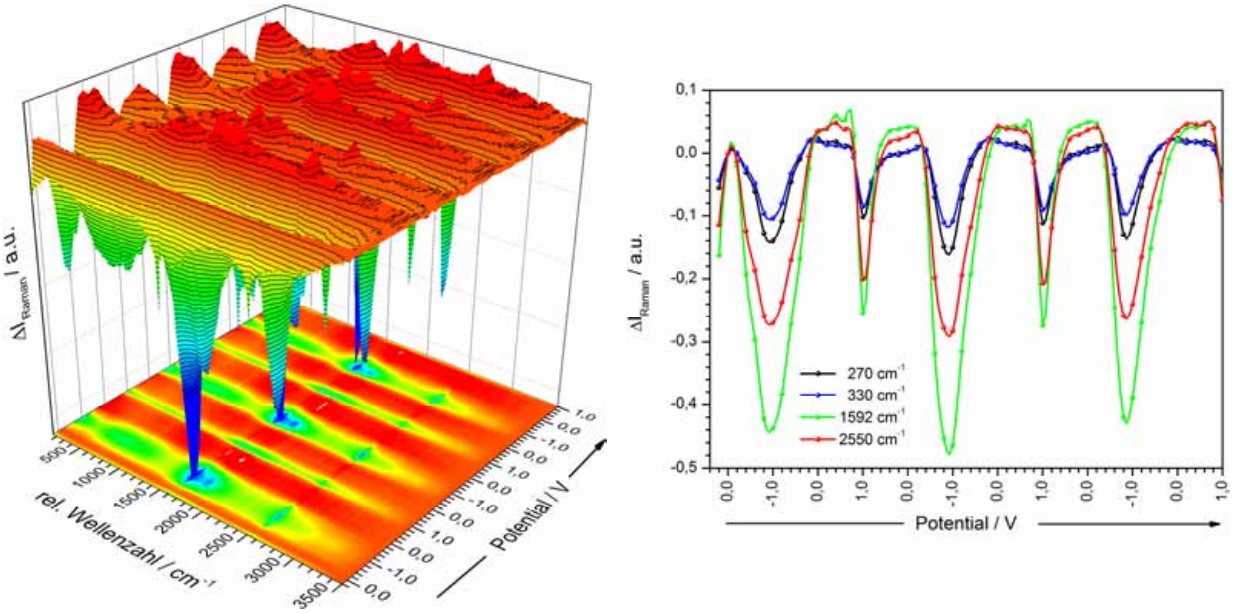


Abb. 3.2-3: *Differentielle Spektren der FT-Raman-Spektroelektrochemie-Messung (λ_{Ex} = 1064 nm) einer CoMoCat-Suspension in THF mit $N(tBu)_4PF_6$ (0,05 M) (links) und Potentialabhängigkeit von Ramanbanden (rechts) über 3 Zyklen zwischen -1,0 und +1,0 V vs. Ag-Draht.*

Sowohl aus der 3D Darstellung (siehe **Abb. 3.2-3, links)** wie auch aus der Darstellung der differenziellen Signalintensitäten gegen das angelegte Potential (siehe **Abb. 3.2-3, rechts)** werden die zuvor beschriebenen Intensitätsabhängigkeiten der SWCNT-Ramanbanden ersichtlich. Die gezielte Dotierung mit Hilfe definierter elektrochemischer Potentialschritte wird durch den sukzessiven Verlust der Resonanzbedingung der entsprechenden SWCNT ersichtlich. Eine geringe Frequenzverschiebung kann bei dem elektrochemischen Scan über einen Potentialbereich von +1,0 hin zu -1,0 V ebenfalls beobachtet werden. Diese geringen Potentiale reichen bereits aus, um die Ramansignale, der halbleitenden Kohlenstoffnanoröhren zu verringern. Mit Zunahme des angelegten Potentials, sowohl oxidativ wie auch reduktiv, erfolgt eine Abnahme der Ramanintensitäten der Banden (siehe **Abb. 3.2-3, rechts**). Aus diesem Spektrum wird auch die Reversibilität der elektrochemischen Dotierungsreaktion ersichtlich. Die beobachteten Ergebnisse und die erfolgreiche Funktionsweise des neuentwickelten FT-Raman-Spektroelektrochemie-Aufbaus werden inzwischen durch Arbeiten von Dunsch *et al.* mit SWCNT gleichen Typs bestätigt.[100],[101]

3.2.2.2 Ramanmikroskop Spektroelektrochemie

Neben dem zuvor erwähnten FT-Raman-Spektroelektrochemie-Aufbau wurde ebenfalls im Hinblick auf die Charakterisierung von Kohlenstoffnanoröhrenhybridsystemen ein Aufbau für die potentialabhängige Untersuchung mit Hilfe eines Ramanmikroskops entwickelt. Der Vorteil des Ramanmikroskops gegenüber dem FT-Ramanspektrometers liegt zum einen bei der Möglichkeit der Auswahl von verschiedenen Anregungswellenlängen (z.B. 632,8 nm oder 785 - 800 nm) durch den Einsatz diverser Laser (Helium-Neon Laser, Titan-Saphir Laser, usw.), aber zum anderen auch um eine optimalere Fokussierung auf die Oberfläche der Arbeitselektrode ist mit dem Mikroskop zu ermöglich.

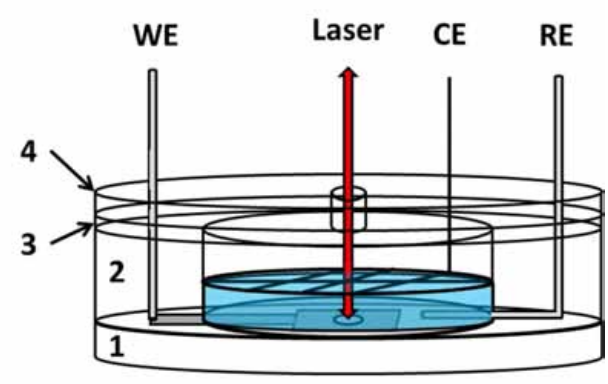


Abb. 3.2-4: *Schematische Darstellung der Ramanmikroskop Spektroelektrochemie-Messzelle mit Drei-Elektrodenanordnung.*

Die potentialabhängige Ramanmessung basiert analog der FT-Raman-Spektroelektrochemie-Messung auf einer 180° Anordnung. Dazu wurde eigens eine spezielle flache Messzelle aus lösungsmittelbeständigen Teflon mit integrierter Drei-Elektrodenanordnung entwickelt (siehe **Abb. 3.2-4**). In der Bodenplatte **(1)** der Ramanmikroskopmesszelle befindet sich eine Ausfräsung mit einem Platindraht kontaktierten Platin-Blech **(WE)**. Auf die Grundplatte wird ein Zwischenring **(2)** aufgesetzt, der im Inneren eine Aussparung aufweist, welche als Probenreservoir fungiert. Der Boden des Reservoirs ist in der Mitte mit einer Bohrung versehen, so dass sich diese Öffnung exakt über der Mitte der Platin-Arbeitselektrode **(WE)** befindet. Zusätzlich verfügt der Zwischenring **(2)** über eine Bohrung, in die ein Silberdraht **(RE)** als Quasi-Referenzelektrode eingesetzt werden kann. Als nächstes wird erneut ein Zwischenring **(3)** auf den vorherigen aufgesetzt. Dieser ist dagegen dünner und besitzt einen Einsatz aus Teflon, der genau in die Aussparung passt, jedoch nur halb so hoch ist wie dieser. In diesem Einsatz ist ein grobmaschiges Platin-Netz **(CE)** als Gegenelektrode eingearbeitet.

Abschließend wird eine Deckplatte **(4)** mit einer Bohrung in der Mitte der Platte aufgeschraubt, so dass ein Laserstrahl mit Hilfe eines „*Long-Distance*“ Mikroskopobjektives ungehindert bis auf die Arbeitselektrode fokussiert werden kann (siehe **Abb. 9.1-8** im graphischen Anhang, **Kapitel 9.1.2**). Zwischen allen vier Einzelelementen der Ramanmikroskop-Messzelle befindet sich je ein O-Ring, der für die notwendige Dichtheit der Zelle sorgt.

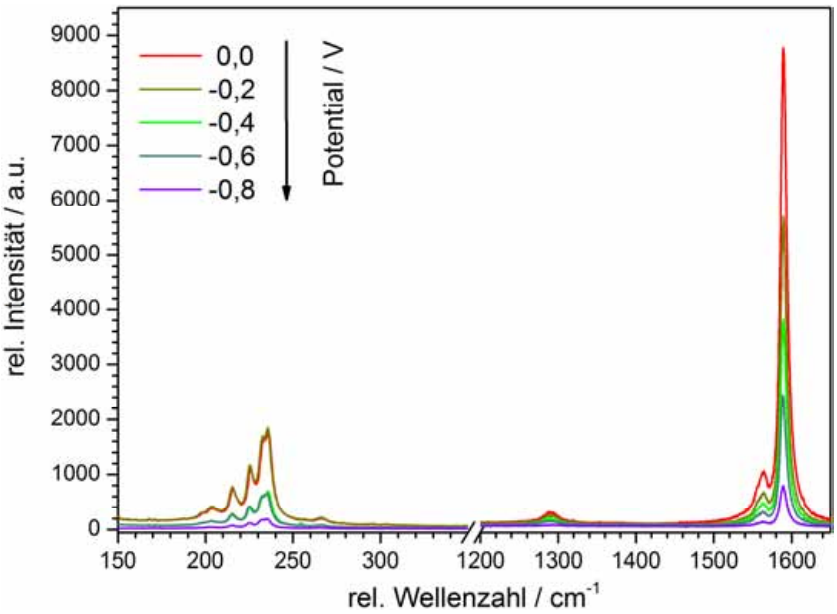


Abb. 3.2-5: *Spektren der Ramanmikroskop-Spektroelektrochemie-Messung (λ_{Ex} = 800 nm) des Systems HipCO/SDBS in D_2O mit NaCl (0,05 M) zwischen 0,0 und -0,8 V vs. Ag-Draht.*

Die Probenpräparation und die Überlegungen bzgl. des Lösungsmittels sind für die Ramanmikroskop-Spektroelektrochemie-Messungen vergleichbar mit den FT-Raman-Spektroelektrochemie-Messungen (siehe **Kapitel 5.3.1**). Die Suspensionen und die Messzelle wurden vor jeder Messung durch eine Sättigung mit Argon von Sauerstoff befreit. Ein Scan über den gesamten Frequenzbereich mit einer Messung ist aufgrund des Messprinzips mit einem Spektrograph nicht möglich. Daher wurden nacheinander die Ramanspektren in den entsprechenden Frequenzbereichen bei unterschiedlichen angelegten Potentialen gemessen (siehe **Abb. 3.2-5**).

Für diese Messung wurden HipCO-SWCNT verwendet, die Anregungswellenlänge war 800 nm. Das angelegte Potential wurde beginnend bei +0,4 hin zu -0,8 V schrittweise um 0,2 V erniedrigt. Aus den aufgetragenen Spektren werden auch die bereits beschriebenen Intensitätsabhängigkeiten der SWCNT-Ramanbanden ersichtlich.

Es zeigt sich, dass eine gezielte Dotierung durch angelegen elektrochemischer Potentiale zu einem sukzessiven Verlust der Resonanzbedingung der angeregten SWCNT führt. Zudem kann auch eine geringe Frequenzverschiebung beobachtet werden. Eine Reversibilität der elektrochemischen Dotierung und damit verbunden die Wiederherstellung der Resonanzbedingung ist ebenfalls gegeben. Die Neuentwicklung des Ramanmikroskop-Spektroelektrochemie-Aufbaus ergänzt die gegebenen Möglichkeiten mit der FT-Raman-Spektroelektrochemie durch den Einsatz weiterer Laser für die Anregung. Es bietet zusätzlich den Vorteil der Mikroskopie, der spezifischen Fokussierung, wodurch Filme mit unterschiedlichen Schichten gezielt charakterisiert werden können.

3.2.3 NIR-Emission-Spektroelektrochemie

Elektrochemische Untersuchungen von Molekülen in Verbindung mit Fluoreszenzmessungen sind nicht einfach zu gestalten. Aufgrund der Messanordnung für Emissionsmessungen, im Normalfall der 90° Messanordnung von Anregungsstrahlengang gegenüber der Detektion, muss die Ausrichtung der Messzelle um einen z.T. variablen Winkel variiert werden. Der Grund hierfür ist die erhöhte Streustrahlung des Anregungsstrahls an der Oberfläche der Arbeitselektrode, welche eine potentialabhängige Emissionsmessung schwierig gestaltet. Dennoch sind aus der Literatur einige Beispiele erfolgreicher Emission-Spektroelektrochemie-Aufbaus und Messungen bekannt.[102]-[104] Auch mittels Fluoreszenzmikroskopie und Einzelmolekülspektroskopie waren *in-situ* spektroelektrochemische Untersuchungen verschiedener Substanzen und nanostrukturierten Systemen möglich.[105],[106]

Der Fokus ist hierbei auf die zu analysierenden Moleküle und einwandige Kohlenstoffnanoröhren bzw. neuartige Kohlenstoffnanoröhrenhybridsysteme gerichtet. Daher wird an dieser Stelle explizit erwähnt, dass ausschließlich halbleitende SWCNT eine Emission aufweisen. Diese auftretenden Übergänge im spektralen NIR-Bereich sind sehr spezifisch bzgl. des Durchmessers und der damit verbundenen charakteristischen Bandlücke der Röhren, aber auch bzgl. einer eindeutigen Identifizierung in Hinsicht auf das Deskriptorenpaar (*n*,*m*).[6],[28] Eine elektrochemische Charakterisierung von SWCNT in Verbindung mit NIR-Emissionsmessung erfolgte bisher noch nicht so umfassend wie mit Raman- oder UV/Vis-NIR-Absorptionsspektroskopie. Es sind daher nur sehr wenige Arbeiten in diesem Zusammenhang publiziert.[107],[108]

Emission-Spektroelektrochemie kann einen tieferen Einblick in die Übergänge der halbleitenden Röhren ermöglichen und damit auch zur Klärung der aufgeworfenen Frage beitragen, ob es möglicherweise chiralitätsabhängige Ladungstransfermechanismen gibt, oder gar eine Sensitivität bestimmter Kohlenstoffnanoröhrentypen für einen photoinduzierten Ladungstransfer existiert.

O'Connell *et al*. veröffentlichten 2005 eine Studie mit HipCO-SWCNT in einer SDS-Suspension und deren Reaktivität in Gegenwart diverser redoxaktiver Verbindungen. Sie konnten eine gewisse chiralitätsabhängige Redox-Kinetik der SWCNT mit Hilfe konzentrationsabhängiger Emissionsmessungen nachweisen.[107] Diese chemisch induzierte Dotierung ist jedoch konzentrationsabhängig und damit nicht so exakt einstellbar, wie es via elektrochemische Methoden möglich ist. 2009 publizierten Tanaka *et al*. ein spektroelektrochemische NIR-Emissionsstudie von über 15 verschiedenen, isolierten SWCNT.[108] Diese Untersuchungen erfolgten jedoch nicht in Suspension, sondern die isolierten Röhren wurden als Film in einer Polymermatrix auf eine ITO beschichtete Glasplatte aufgetragen. Dennoch sind die Ergebnisse übereinstimmend mit den Beobachtungen, die mit Hilfe anderer spektroelektrochemischer Messungen erhalten wurden. Zum einen sind die Emissionspektren stark potentialabhängig, was die Möglichkeit der elektrochemischen Dotierung bestätigt, zum anderen konnte die zuvor erwähnte Chiralitätsabhängigkeit der Dotierung bzw. der Ladungtransferreaktion mit diesen Messungen bestätigt werden.

Die spektroelektrochemischen NIR-Emissionsmessungen wurden mit dem modular aufgebauten Fluoreszenzspektrometer FluoroLog3 von HORIBA durchgeführt. Aufgrund der flexiblen Bauweise des Spektrometers konnten mehrere Anregungsquellen für die Proben eingesetzt werden:

a.) eine 450 W Xenonbogenlampe in Verbindung mit einem Doppelmonochromator für die Messung von Emissionsspektren in Abhängigkeit von wechselnden Anregungswellenlängen, wodurch eine dreidimensionale Darstellung der Emission als Emissionsprofil einer Probe möglich ist.

b.) eine externe Lichtquellen, wie Laser z.B. Nd:YAG Laser mit 532 nm oder mit 676 nm (Kryptonlaser) als Emissionswellenlänge für die Anregung.

Dank dieser Flexibilität in der Art der Anregung, konnten selbst stark in der Emission gelöschte SWCNT-Proben untersucht werden.

Der NIR-Emission-Spektroelektrochemie-Aufbau (siehe **Abb. 3.2-6**) besteht aus einer Messzelle (HxBxT: 45x35x5 mm, optisches Glas) von HELLMA. Für diese Messzelle wurde eine Zellabdeckung aus Teflon mit 5 Bohrungen angefertigt. Drei Öffnungen dienen für eine Drei-Elektrodenanordnung und zwei für die Probenzuführung bzw. der Möglichkeit zur Herstellung einer Inertgasatmosphäre mit Argon innerhalb der der Zelle.

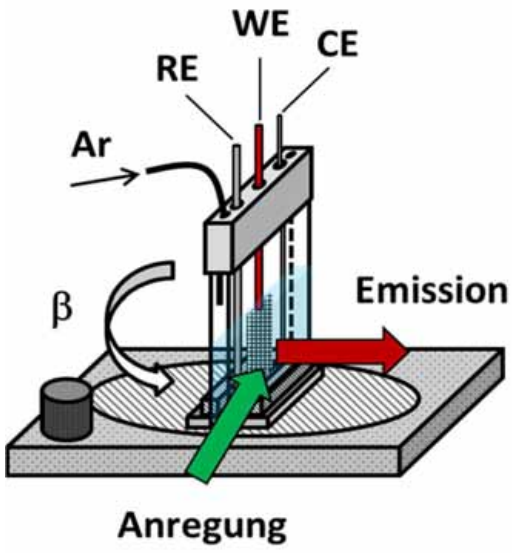


Abb. 3.2-6: *Schematische Darstellung des Messaufbaus für die NIR-Emission-Spektroelektrochemie-Messung mit Drei-Elektrodenanordnung.*

Die Drei-Elektrodenanordnung beinhaltet eine optisch transparente Arbeitselektrode in Form eines Platin-Netzes (WE), ein Platin-Blech (CE) als Gegenelektrode und ein Silberdraht (RE) als Quasi-Referenzelektrode. Zu dem Aufbau gehört auch eine spezielle Zellhalterung, die auf einer Platte mit Winkelskalierung von NEWPORT befestigt ist. Mit Hilfe dieser Platte kann der Messaufbau (Zelle mit Elektroden) um einen frei wählbaren Winkel β relativ zur Anregung ausgerichtet werden, so dass die Streuung des Anregungslichtes minimiert, jedoch das Signal des Emissionslichtes maximiert werden kann (siehe **Abb. 9.1-9** im graphischen Anhang, **Kapitel 9.1.2**). Für die Messung wird ein 800 nm Langpassfilter (*LP*) in den NIR-Emissionsstrahlengang eingesetzt, um die sonst auftretenden höheren Ordnungen des Anregungslichtes (sichtbarer Spektralbereich) auszuschließen (siehe **Abb. 9.1-10** im graphischen Anhang, **Kapitel 9.1.2**). Für diese spektroelektrochemische Messmethode bedarf es einer speziellen Probenpräparation (siehe **Kapitel 5.3.1**). Essentiell ist neben der Stabilität der Suspension auch die gute Entbündelung der Kohlenstoffnanoröhren, da sonst die NIR-Emission der SWCNT durch intrinsische Wechselwirkungen in den Bündeln ausgelöscht werden würde. Die Suspensionen wurden in THF und D_2O mit SDBS mit einer Leitelektrolytkonzentration von ca. 0,05 M hergestellt. Vor jeder Messung wurden sowohl die Suspensionen als auch die Messzelle mit Argon gesättigt, um den Einfluss von Sauerstoff während der Messung auszuschließen.

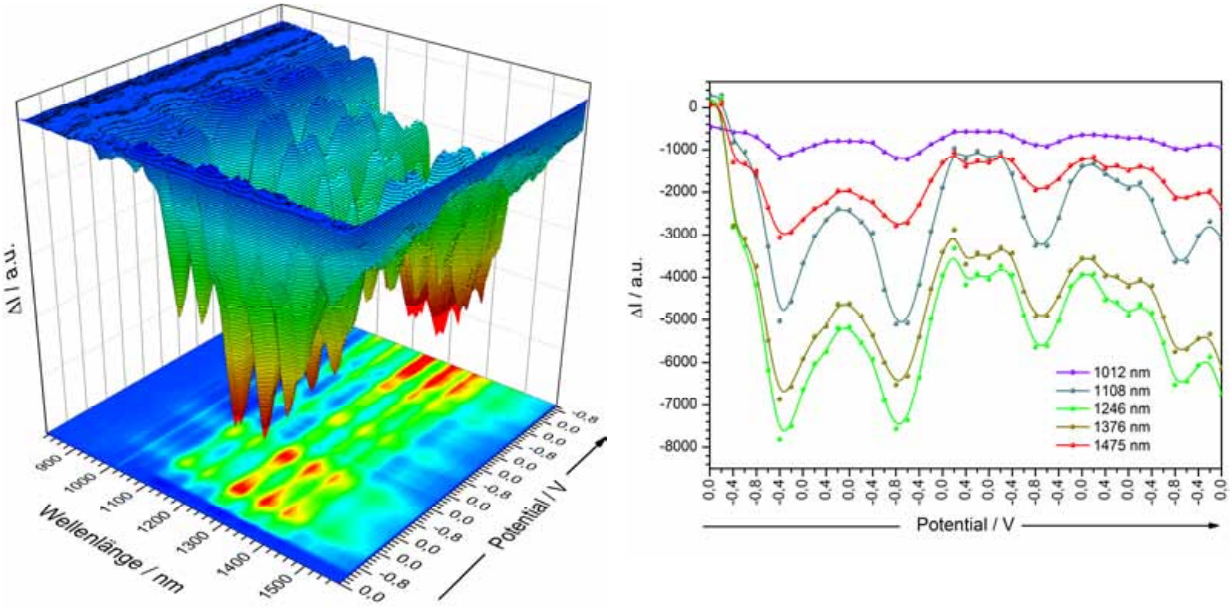


Abb. 3.2-7: *Differentielle Spektren der NIR-Emission-Spektroelektrochemie-Messung (λ_{Ex} = 532 nm) des Systems HipCO/SDBS in D_2O mit NaCl (0,05 M) (links) und Potentialabhängigkeit von Emissionsbanden (rechts) über 4 Zyklen zwischen +0,4 und -0,8 V vs. Ag-Draht.*

Abb. 3.2-7 zeigt eine NIR-Emission-Spektroelektrochemie-Messung von einer HipCO/SDBS-Suspension in D_2O mit NaCl (0,05 M), die durch einen Laser mit 532 nm Emissionswellenlänge angeregt wurde. Ein elektrochemischer Scan als 3D Darstellung der differentiellen Spektren über einen Potentialbereich zwischen +0, 4 und -0,8 V mit 4 Wiederholzyklen ist in **Abb. 3.2-7** dargestellt. In der **Abb. 9.1-11** (siehe graphischer Anhang, **Kapitel 9.1.2**) ist die entsprechende 2D Projektion der spektroelektrochemischen NIR-Emissionsmessung abgebildet.

Sowohl aus der 3D Darstellung (siehe **Abb. 3.2-7, links**), wie auch aus der graphischen Darstellung der differenziellen Signalintensitäten gegen das angelegte Potential (siehe **Abb. 3.2-7, rechts)**, wird wieder eine Intensitätsabhängigkeit der SWCNT-Emissionsbanden gegenüber einem angelegten elektrochemischen Potentials ersichtlich. Die spezifische und chiralitätsabhängige Dotierung kann somit über vorgegebene Potentialschritte durch den sukzessiven Verlust der Bandlücke aufgrund der Verschiebung des Fermi-Niveaus verdeutlicht werden. Eine Verschiebung der Emissionsbandenmaxima konnte nicht bei dem elektrochemischen Scannen über einen Potentialbereich zwischen +0,4 und hin zu -0,8 V beobachtet werden.

Aus der Auftragung der differenziellen Signalintensitäten ausgewählter Emissionsbanden gegen das angelegte Potential (siehe **Abb. 3.2-7, rechts**) wird die Durchmesser- und Chiralitätsabhängigkeit der elektrochemischen Dotierung der halbleitenden SWCNT ersichtlich. Die mit dem neu entwickelten NIR-Emission-Spektroelektrochemie-Aufbau gewonnenen Ergebnisse stehen sehr gut im Einklang mit den zuvor angesprochenen Arbeiten von O`Connell und Tanaka.

Kapitel 4

Aufgabenstellung und Zielsetzung

“Believe me, whatever the problem is

Technology can fix it

Technology will outlive us all!”

Bonaparte: Technologiya (2010)

Aufgabenstellung und Zielsetzung

Die hier vorliegende wissenschaftliche Arbeit soll Erkenntnisse mit Hilfe von unterschiedlichen photophysikalischen, mikroskopischen, elektrochemischen und neuentwickelten spektroelektrochemischen Messmethoden über die optischen wie auch elektronische Eigenschaften von verschiedenen neuartigen nanostrukturierten Kohlenstoffnanoröhrenhybridsystemen liefern. Diese erstmalig hier vorgestellten Kohlenstoffnanoröhrenhybridsysteme bieten durch eine Vielfalt an Kombinationsvarianten die Möglichkeit, dass die Kohlenstoffnanoröhren sowohl als photochemisch aktive Elektronenakzeptoren / bzw. -donoren agieren aber auch aufgrund starker elektronischer Wechselwirkungen mit entsprechenden aromatischen Molekülen chemisch p-/ wie auch n-dotiert werden können. Dementsprechend ergibt sich ein hohes Potential, für diese neuartigen Kohlenstoffnanoröhrenhybridsysteme als photoaktive Einheiten in neuen Generationen von Solarzellen oder als effiziente Elektrodenmaterialien für diese oder andere Einsatzbereiche.

Ausgangspunkt für alle zu untersuchenden Systeme sind hierbei unterschiedliche Arten von einwandigen Kohlenstoffnanoröhren (HipCO- / CoMoCat-SWCNT) und damit verbunden ihre verschiedenen optischen sowie elektronischen Grundeigenschaften. Diese Nanoröhren spezifischen Charakteristika sollen gezielt über Wechselwirkungen mit Molekülen entsprechend modifiziert werden, so dass sich die gewünschten Nanohybridsysteme ausbilden.

Ein Teil dieser Arbeit beschäftigt sich mit der Aufgabe kovalent funktionalisierte Kohlenstoffnanoröhrenhybridsystemen aus dem Arbeitskreis von *Prof. Dr. Maurizio Prato* (Triest, Italien) zu charakterisieren. In einem anderen Teil der Dissertation werden nicht-kovalent funktionalisierte Hybridsysteme vorgestellt, die mit Hilfe diverser aromatischer Molekülen aus den Arbeitskreisen von *Prof. Dr. Andreas Hirsch* (Erlangen, Deutschland), *Dr. Norbert Jux* (Erlangen, Deutschland) und *Prof. Dr. Shunichi Fukuzumi* (Osaka, Japan) präpariert werden. Anschließend sollen diese Systeme vollständig charakterisiert und die neuentstandenen Eigenschaften mit Hilfe spezieller Referenzsysteme verifiziert werden.

Ein wichtiger Aspekt bei der Charakterisierung und Untersuchung nanostrukturierter Kohlenstoffnanoröhrenhybridsysteme besteht in der Klärung der sich ergebenden Frage, inwiefern und basierend auf welcher Gegebenheit die elektronischen und optischen Eigenschaften der Kohlenstoffnanoröhren verändert wurden. Dazu bedarf es der eindeutigen Identifikation ladungsgetrennter Zustände, die entweder auf Lichtinduktion beruhen (photoinduzierter Elektronentransfer) oder aber aufgrund starker elektronischer Kopplungen mit einem entsprechenden Molekül bereits im elektronischen Grundzustand ausgebildet werden und somit als chemische Dotierung bezeichnet

werden können. Im Zuge dessen werden neue diverse spektroelektrochemischen Messtechniken für die Bestimmung und den Nachweis ladungsgetrennter Zustände entwickelt und in das bereits vorhanden experimentelle Equipment der Arbeitsgruppe integriert.

Kapitel 5

Verwendete Chemikalien, Moleküle, Messgeräte und Probenpräparation

„Behind every brilliant performance there were countless hours of practice and preparation“

Eric Buttterworth (1916-2003)

5.1 Verwendete Chemikalien, Lösungsmittel und Moleküle

Die in dieser Arbeit verwendeten Lösungsmitteln: Tetrahydrofuran (THF), Dimethylformamid (DMF), Dimethylsulfoxid (DMSO) und Toluol (Tol) wurden alle spektroskopisch rein (Reinheit > 99 %) und wasserfrei von SIGMA Aldrich bzw. Fluka bezogen.

Das Deuteriumoxid (D_2O) wurde mit einem Reinheitsgrad von 99,9 % bei DEUTERO bestellt.

Die für die Elektrochemie sowie Spektroelektrochemie benutzten Leitelektrolyten: Tetrabutylammoniumhexafluorophosphat ($N(tBu)_4PF_6$) und Natriumchlorid (NaCl) wurden spektroskopisch rein von Fluka bzw. SIGMA Aldrich bezogen. Das bei elektrochemischen Messungen als interner Standard verwendete Ferrocen wurde mit einer Reinheit ≥ 98 % bei SIGMA Aldrich bestellt.

Der vorwiegend verwendete Stabilisator für die Kohlenstoffnanoröhrensuspensionen war Natriumdodecylbenzylsulfonat (SDBS). Diese Verbindung wurde spektroskopisch rein (Reinheit > 99 %) von SIGMA Aldrich bezogen.

Die verwendeten nichtfunktionalisierten einwandigen HipCO-Kohlenstoffnanoröhren wurden von der Firma Carbon Nanotechnologies Incorporation (CNI) aus Texas bezogen und vor der Verwendung im Arbeitskreis von *Prof. Dr. Maurizio Prato* am Dipartimento di Scienze Farmaceutich e Università degli Studi di Trieste in Italien aufgereinigt.

Die Firma Southwest Nanotechnologies (SWeNT) aus Oklahoma lieferte mit einer 98 %gen Reinheit die CoMoCat-Kohlenstoffnanoröhren. Diese sind jedoch ein Gemisch mit einem Verhältnis von 10:90 % aus metallischen und halbleitenden (6,5) bzw. (7,6)-SWCNT.[15] Hingegen wurden die halbleitenden angereicherten (6,5) und (7,6) CoMoCat-Kohlenstoffnanoröhren von SIGMA Aldrich mit einer Reinheit von > 90 % und einer Durchmesserverteilung von 0,8 – 1,1 nm bestellt.[109] Sowohl das Gemisch, als auch die angereicherten SWCNT konnten ohne weitere Aufreinigung direkt verwendet werden.

Die funktionalisierten einwandigen HipCO-Kohlenstoffnanoröhren wurden von Maria Antonio Herrero in der Gruppe von *Prof. Dr. Maurizio Prato* am Dipartimento di Scienze Farmaceutich e Università degli Studi di Trieste in Italien nach der in der Literatur **[110]** beschriebenen Methode synthetisiert. Eine Übersicht mit den verwendeten kovalent funktionalisierten HipCO-Kohlenstoffnanoröhren ist in **Abb. 5.1-1** dargestellt.

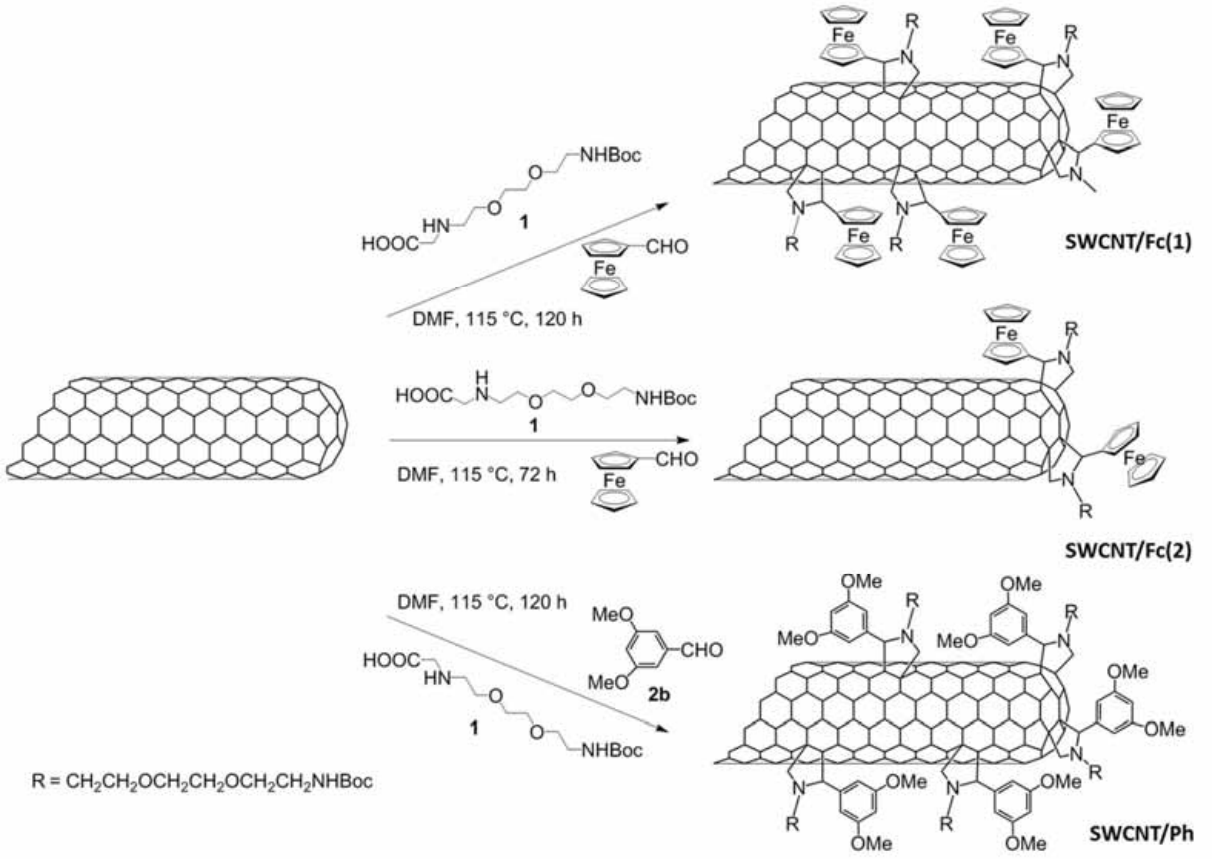


Abb. 5.1-1: *Schematische Darstellung der Syntheseroute für kovalent funktionalisierte SWCNT.*[110]

Die nachfolgenden Moleküle wurden in anderen Arbeitsgruppen synthetisiert und im Rahmen dieser Arbeit z.T. vollständig charakterisiert und in Kombination mit Kohlenstoffnanoröhren untersucht:

(1) Wasserlösliches Perylentetracarboxydiimid (*PDI* – siehe **Abb. 5.1-2**). Die Synthese erfolgte von *Cordula Schmidt* vom Arbeitskreis *Prof. Dr. Andreas Hirsch* in Erlangen nach Literatur **[111]**.

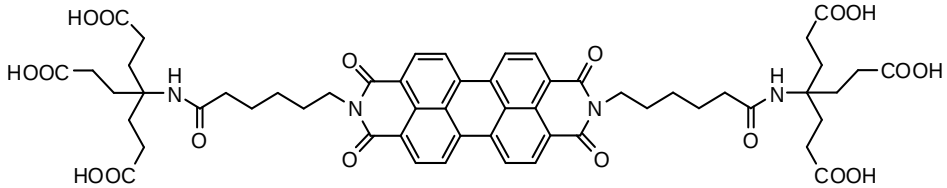
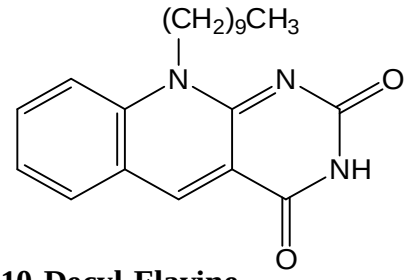


Abb. 5.1-2: *Struktur des wasserlöslichen PDI.*[111]

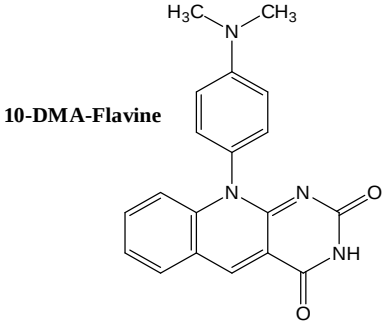
Die verwendeten Flavin Derivate (**Abb. 5.1-3**) wurden von *Motonobu Murakami* aus dem Arbeitskreis von *Prof. Dr. Shunichi Fukuzumi* in Osaka Japan nach der Literatur **[112]** synthetisiert:

(1) 10-[4'-(N,N-Dimethylamino)phenyl]-isoalloxazin (*DMA-Fl*)

(2) 10-Dezyl-isoalloxazin (*Dec-Fl*)



10-Decyl-Flavine



10-DMA-Flavine

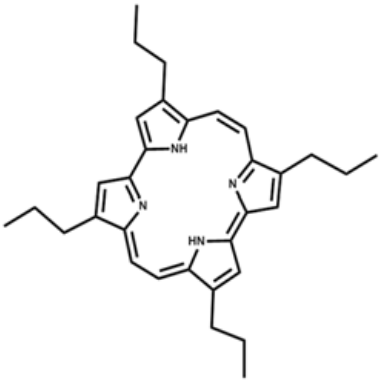
Abb. 5.1-3: *Strukturen* der *untersuchten Flavin Derivate*.[112]

Im Arbeitskreis von *P.D. Dr. Norbert Jux* in Erlangen erfolgte durch *Wolfgang Brenner* nach der Literatur **[113]** die Synthese der folgenden Porphycen Derivate (siehe **Abb. 5.1-4**):

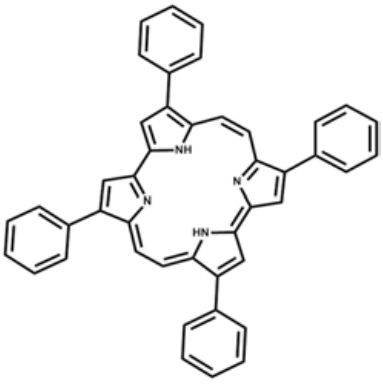
(1) Tetra-*n*-Propyl-Porphycen (*TPrPc*)

(2) Tetra-Phenyl-Porphycen (*TPPc*)

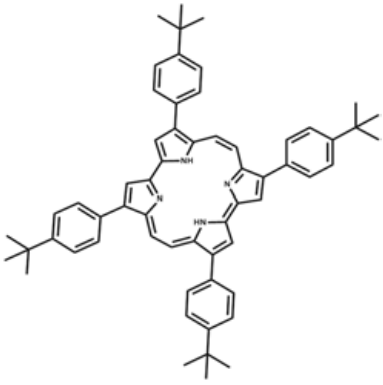
(3) Tetra-*t*-Butyl-Phenyl-Porphycen (*TtBPPc*)



TPrPc



TPPc



TtBPc

Abb. 5.1-4: *Strukturen der untersuchten Porphycen Derivate*.[113]

5.2 Verwendete Messgeräte und Instrumente

- Stationäre Absorptionsspektroskopie
  - PERKIN ELMER UV/Vis-Spektrometer Lambda 2 (190 bis 1100 nm, Zweistrahlabsorptionsspektrometer)
  - ANALYTIK Jena: Specord S600 BU (200 bis 1050 nm, Einstrahlabsorptionsspektrometer mit Hochleistungsdiodenarray)
  - VARIAN Cary 5000 UV/Vis-NIR-Absorptionsspektrometer (175 bis 3300 nm, Zweistrahlabsorptionsspektrometer) mit einem PMT R928 (Hamamatsu) für den UV/Vis- und einem PbS Detektor für den NIR-Bereich.

- Stationäre und zeitaufgelöste Emissionsspektroskopie
  - HORIBA JOBIN YVON: Fluoreszenzspektrometer FluoroMax3-P für den UV/Vis Bereich von 250 bis 800 nm mit Phosphoreszenz-Messfunktion.
  - HORIBA JOBIN YVON: Mehrkomponenten-Fluoreszenzspektrometer Fluoro-Log3 in T-Konfiguration mit stationärer Fluoreszenzspektroskopie im UV/Vis-NIR-Bereich, sowie der Möglichkeit für zeitaufgelöste Fluoreszenzspektroskopie im UV/Vis- und separat im NIR-Bereich (siehe **Abb. 9.1-12** im graphischen Anhang, **Kapitel 9.1.3**). Zusätzlich sind auch Phosphoreszenz Messungen möglich. Für die stationäre Anregung der Probe wird ein Doppelmonochromator mit zwei möglichen Gitterpaaren (UV/Vis: 1200x330 nm, Vis-NIR: 600x1000 nm) verwendet. Die Aufspaltung des Emissionslichtes für zeitaufgelöste Messungen erfolgt mit Hilfe eines Doppelmonochromator (UV/Vis: 1200x500 nm) und für stationären Emissionsmessung mittels eines der drei Gitter des Gitterturms ((1): 1200x500 nm, (2): 100x780 nm, (3): 600x1000nm) im Spektrograph iHR320. Die Detektion für den stationären Vis-Bereich erfolgt mit einen PMT: Hamamatsu R928P und im NIR durch ein InGaAs-Zeile: IGA-Symphonie (800 bis 1700 nm, 512x1x1 µm). Für die Anregung der Probe bei der zeitaufgelösten Fluoreszenzspektroskopie (TCSPC) werden Laser NanoLED mit 403 nm bzw. 467 nm und einer Pulsbreite von < 200 ps verwendet.

Die Detektion erfolgt im Sichtbaren mit einem Mehrkanaldetektor: Hamamatsu R3809U-58 (115 bis 850 nm, τ >10 ps) und im NIR mit einem Peltier-gekühlten NIR-PMT: Hamamatsu H9170-75 (950 bis 1700 nm, τ >300 ps).

- FT-IR- / und FT-IR-ATR Spektroskopie
  - FT-IR: BRUKER IR-Fourier-Spektrometer Equinox IFS 55, mit MIR-Quelle: Siliziumkarbid-Stift (7500 bis 370 cm^{-1}) und DLATGS-Detektor
  - FT-IR-ATR: BRUKER IR-Fourier-Spektrometer Alpha mit Platinum Diamant-ATR Modul für einen spektralen Bereich von 7500 bis 375 cm^{-1}

- FT-Raman Spektroskopie und Raman-Mikroskopie
  - BRUKER FT-Raman-Spektrometer RFS 100, λ_{Ex} = 1064 nm (0 bis 1,5 W), mit stickstoffgekühlten Germanium NIR-Detektor und FT-Ramanmikroskop: Ramanscope III
  - Ramanmikroskop Olympus BX-50, Eigenbau, λ_{Ex} = 632,8 nm, mit Princeton Instruments Spektrograph: Acton SpectraPro-300i und luftgekühlten CCD-Detektor (1024 Pixel)

- Zeitaufgelöste Ultrakurzzeit fs-Laser transiente Absorptionsspektroskopie
  - Die Anregung erfolgt durch einen modengekoppelten 1 kHz gepulsten Mehrkomponenten Titan-Saphir-fs-Laser: CPA 2101 (*Chirped Puls Amplification*) der Firma CLARK-MXR mit einer Pulsbreite von 150 fs, einer Wellenlänge von 775 nm und einer Ausgangsleistung von 960 µJ. Die Erzeugung der SHG (387 nm) / THG (258 nm) (*Second / Third Harmonic Generation*) ist durch den Frequenzvervielfältiger STORC der Firma CLARK-MXR möglich. Zudem besteht die Möglichkeit eine gewünschte spezifische Wellenlänge für die Anregung zischen 460 – 1400 nm mit Hilfe des NOPA-Plus (*Nonlinear Optical Parametrical Amplification*) der Firma CLARK-MXR Systems zu erzeugen. Zusätzlich können die Wellenlängen ab 320 nm und hin zu 500 nm durch Frequenzverdopplung der entsprechenden Wellenlängen ab 640 nm mit Hilfe eines BBO Kristalls erzeugt werden. Das Anregung-Abfrage-Experiment wird

mit dem TAPPS (*Transient Absorption Pump-Probe System*) Helios der Firma ULTRAFAST Systems durchgeführt. Die Verzögerung des Abfragepulses relativ zum Anregungspuls erfolgt über eine computergesteuerte Verzögerungsstrecke in einem Zeitfenster von 30 fs bis zu 8,0 ns. Für die Erzeugung des Weißlichtkontinuums des Abfragepulses werden vorwiegend zwei Saphirkristalle mit einer Kantenlänge von 3 mm (440 – 1250 nm) und 12 mm (800 – 1600 nm) verwendet. Ein Weißlichtkontinuum im UV und Vis Bereich (350 – 650 nm) wird durch einen beweglichen Kalziumfluorid Kristall mit einer Kantenlänge von 3 mm und einen Interferenzfilter erzeugt. Die Detektion erfolgt sowohl im UV/Vis Spektralbereich, als auch im NIR-Bereich jeweils mit einem dafür sensitiven Spektrograph-CCD Kamera System von HORIBA Scientific.

- Zeitaufgelöste Ultrakurzzeit fs-Fluoreszenz-Aufwärtskonversion
  - Die Anregung erfolgt analog zur fs-TA mit dem gleichen fs-Lasersystem CPA 2101 von CALRK MXR. Von der fundamentalen Laserwellenlänge mit 775 nm wird der Gate-Puls über einen Strahlteiler ausgekoppelt. Für die Lumineszenzanregung der Probe stehen analog der fs-TA sowohl der Frequenzgenerator STORC, wie auch ein NOPA-Plus (Nachbau nach Literatur **[61]**) zur Verfügung. Das fs-Fluoreszenz-Aufwärtskonversionsexperiment wird im Halcyone System der Firma ULTRAFAST Systems durchgeführt. Für die SFG-Signalerzeugung stehen für dieses System 2 BBO Kristalle (400 – 800 nm / 800 – 1200 nm) zur Verfügung, wobei das SFG-Signal der spektrale Emission zwischen 400 nm und 650 nm mit einer Gate-Pulswellenlänge von 775 nm gemessen wird und für den Emissionsbereich größer 650 nm dies durch die Frequenzverdopplung der Fundamentalenwellenlänge von 775 nm mit Hilfe eines BBO-Kristalls erfolgt. Insgesamt erstreckt sich der Messbereich der Lumineszenz zwischen 400 und 1200 nm. Die Kinetiken können in einem Zeitfenster von 25 fs bis zu 3,3 ns mit einer Zeitauflösung von ca. 250 fs gemessen werden.

- Rasterkraftmikroskopie
  - VEECO: hochauflösendes Multi-Modus SPM, NanoScope IIIa
  - NT-MDT: SPM Solver PRO-M

- Elektrochemie
  - Potentiostat: Princeton Applied Research Potentiostat / Galvanostat PAR 263A
  - Thermostat: Haake Thermostat DC10
  - Poliermaschine: Struers Poliermaschine Knuth Rotor
  - Elektroden: Arbeitselektrode: Glaskohlenstoff mit 2 mm Durchmesser
    Gegenelektrode: Platindraht, 2 mm Durchmesser
    Referenzelektrode: Silberdraht, 5 mm Durchmesser
  - Interner Standard: Ferrocen
  - Leitelektrolyt: $N(tBu)_4PF_6$ (0,1 M)
  - Schutzgasatmosphäre: Argon

- *in-situ* Spektroelektrochemie
  - Manuell einstellbarer Potentiostat: HEKA Elektronik Potentiostat / Galvanostat PG-284
  - Computergesteuerter Potentiostat: METROM-Autolab Potentiostat / Galvanostat PGSTAT101
  - Hausintern angefertigte Dreihalsglasmesszelle mit 2,3 mm Schichtdicke
  - Messzelle: HELLMA (HxBxT: 45x35x5 mm) aus optisches Glas
  - Elektroden: Arbeitselektrode: Platin-Netz, Arbeitsoberfläche 3 cm^2
    Gegenelektrode: Platin-Blech, Arbeitsoberfläche 1 cm^2
    Referenzelektrode: Silberdraht, 5 mm Durchmesser
  - Leitelektrolyt: $N(tBu)_4PF_6$ (0,1 M) (nicht wässriges Medium)
  - NaCl, 0,05 M (wässriges Medium)
  - Schutzgasatmosphäre: Argon

- Zentrifuge
  - THERMO SCIENTIFIC: temperierte Laborzentrifuge Heraeus Fresco 21, mit einem Drehzahlbereich von 300 – 14800 U/min. Entsprechend dem verwendeten Rotor ergeben sich 21100 g bei 14800 U/min

- Ultraschallbäder
  - BRANSON Ultraschallbad Bransonic 52, 114 W, mit Temperaturkontrolle (Eigenbau) über einen Thermostat: MGW Lauda K2R

5.3 Probenpräparation und experimentelle Probenvorbereitung

5.3.1 Probenpräparation

Für die Präparation stabiler SWCNT-Suspension wurden verschiedene Strategien verfolgt, da die Systeme z.T. sehr unterschiedliche Stabilitäten und Entbündelungen der Nanoröhren aufwiesen. Die Gemeinsamkeit aller Methoden und essentiell für die Stabilität der Suspensionen ist die Temperaturkontrolle, so dass jede Präparation stets bei 20 °C durch temperierte Geräte (Ultraschallbad, Zentrifuge) erfolgte und die anschließende Charakterisierung der Proben ebenfalls durch klimatieriserte Messlabore bei 20 °C gegeben war.

(1) SWCNT/SDBS-Suspension in D_2O:

Zuerst wird Natriumdodecylbenzylsulfonat (SDBS) (348,84 mg; 1 mmol) in D_2O (20 ml) gelöst. Anschließend werden 10 ml der Lösung entnommen, die als Referenz verwendet werden. Zu den übrigen 10 ml Lösung werden Kohlenstoffnanoröhren (1,0 mg) gegeben und dieses Gemisch über Nacht bei Raumtemperatur stark gerührt. Danach wird die leicht schwarz gefärbte Suspension für 2 h in einem temperierten Ultraschallbad bei 20 °C behandelt. Anschließend wird die Probe erneut für 1 h bei Raumtemperatur stark gerührt und danach wiederum 2 h im temperierten Ultraschallbad bei 20 °C behandelt. Die tiefschwarz gefärbte stabile Suspension kann nun im Kühlschrank bei 4 °C für mehrere Tage gelagert werden, oder direkt für die Charakterisierung aufgearbeitet werden. Für die Aufarbeitung werden 6 ml der Suspension entnommen und auf Kunststoff-PCR-Röhrchen zu je 1 ml für die Zentrifugation aufgeteilt. Anschließend wird die Suspension bei 20 °C für 30 min und 21100 g (14800 U/min) zentrifugiert, so dass das nichtstabile Material und die größeren Bündel sich als Zentrifugat am Boden des PCR-Röhrchens ansammeln. Danach wird der klare schwarz-graue Überstand vorsichtig abpipettiert und die vereinigten Fraktionen erneut für 1 h im temperierten Ultraschallbad bei 20 °C behandelt. Nun ist die Suspension fertig aufbereitet und steht für umfassende Untersuchungen zur Verfügung.

(2) SWCNT/SDBS-Suspension in DMSO:

$N(tBu)_4PF_6$ (775,00 mg; 0,2 mmol) und SDBS (348,84 mg; 2 mmol) werden in 20 ml DMSO gelöst. Anschließend werden 10 ml der Lösung entnommen, die als Referenz für die Grundlinienkorrektur dienen. Zu den übrigen 10 ml Lösung werden 1,0 mg Kohlenstoffnanoröhren gegeben und dieses Gemisch über Nacht bei Raumtemperatur stark gerührt. Danach wird die nun leicht gräulich schwarze Probe für 2 h in einem temperierten Ultraschallbad bei 20 °C behandelt. Anschließend wird erneut die Probe für 1 h bei Raumtemperatur intensiv gerührt und wiederum 2 h im temperierten Ultraschallbad bei 20 °C behandelt. Der tiefschwarz gefärbten metastabilen Suspension werden nun 6 ml entnommen und zu je 1 ml auf Kunststoff-PCR-Röhrchen für die Zentrifugation verteilt. Anschließend wird die Probe bei 20 °C für 10 min und 10000 g (7000 U/min) zentrifugiert, so dass sich ein Großteil der größeren Bündel und nicht stabiles Probenmaterial als Zentrifugat am Boden des PCR-Röhrchens ansammeln. Danach wird der klare grau-schwarze Überstand vorsichtig abpipettiert und die vereinigten Fraktionen erneut für 1 h im temperierten Ultraschallbad bei 20 °C behandelt. Letztendlich hat sich eine stabile klare Kohlenstoffnanoröhren-Suspension in DMSO ausbildet, die nun für spektroelektrochemische Experimente verwendet werden kann.

(3) SWCNT-Suspension in DMF:

Es war in diesem Lösungsmittel nur möglich, kovalent funktionalisierte HipCO-Kohlenstoffnanoröhren ohne Zusatz von Stabilisator zu suspendieren. Für die nicht funktionalisierten reinen HipCO-Nanoröhren hat sich jedoch eine Mischung von DMF mit THF im Verhältnis 3:1 als sehr gute Möglichkeit der Suspendierung herausgestellt, auf diese aber hier nicht weiter eingegangen werden soll.

1,0 mg Kohlenstoffnanoröhren werden direkt zu 10 ml DMF gegeben und dieses Gemisch wird über Nacht bei Raumtemperatur sehr intensiv gerührt. Danach wird die nun leicht gräulich schwarze Probe für 2 h in einem temperierten Ultraschallbad bei 20 °C behandelt. Anschließend wird erneut die Probe für 1 h bei Raumtemperatur intensiv gerührt und wiederum 2 h im temperierten Ultraschallbad bei 20 °C behandelt. Die sehr flockige und metastabile Suspension wird nun für 1 h beiseite gestellt, so dass sich die nicht stabilen Anteile in dieser Zeit absetzen können. Danach wird der leicht

schwarzgefärbte Überstand vorsichtig abgenommen und in ein anderes Schraubdeckelglas (Glas 2) gegeben. Zu dem Rückstand im Glas 1 werden 5 ml frisches DMF gegeben und dieses Gemisch wird erneut wie zuvor beschrieben über die Rühr- und Ultraschallzyklen resuspendiert. Das Glas 2 mit der klaren stabilen SWCNT-Suspension in DMF wird in das Ultraschallbad gestellt. Anschließend wird mit einer Pipette tropfenweise die Resuspension aus Glas 1 vorsichtig zu der ultraschallenden Suspension im Glas 2 gegeben. Diese tropfenweise Zugabe muss sehr langsam erfolgen, da der zugegebenen Tropfen von der Suspension erst aufgenommen werden muss und diese wieder klar erscheinen muss, bevor der nächste Tropfen zugegeben werden kann. Mit Hilfe dieser Technik ist eine Anreicherung der zuvor gering konzentrierten Suspension mit Nanoröhren möglich. Jedoch nur bis zu einem bestimmten Punkt, ab dem keine weiteren Röhrchen stabilisiert aufgenommen werden können. Danach werden wieder 6 ml der stabilen SWCNT-Suspension in DMF entnommen und zu je 1 ml auf Kunststoff-PCR-Röhrchen für die Zentrifugation verteilt. Anschließend wird die Probe bei 20 °C für 10 min und 2000 g (1250 U/min) zentrifugiert, so dass sich ein Großteil der größeren Bündel und nicht mehr stabiles Probenmaterial als Zentrifugat am Boden des PCR-Röhrchens ansammelt. Der klare grau-schwarze Überstand wird vorsichtig abpipettiert und die vereinigten Fraktionen erneut für 1 h im temperierten Ultraschallbad bei 20 °C behandelt. Die Suspension kann jetzt für Experimente verwendet werden kann.

(4) SWCNT-Suspension in THF-:

Diese Präparationsmethode eignet sich ausschließlich für CoMoCat-Kohlenstoffnanoröhren. Dabei ist die Art der Probe (Mischung, oder angereicht) nicht von Belang und hat keinen Einfluss auf die Präparation.

1,0 mg Kohlenstoffnanoröhren werden direkt zu 15 ml THF gegeben und dieses Gemisch über Nacht bei Raumtemperatur sehr intensiv gerührt. Danach wird die nun gräulich schwarze Probe für 2 h in einem temperierten Ultraschallbad bei 20 °C behandelt. Anschließend wird erneut die Probe für 1 h bei Raumtemperatur intensiv gerührt und wiederum 2 h im temperierten Ultraschallbad bei 20 °C behandelt.

Die schwarze, jedoch mit noch nicht stabilisiertem Material versetzte Suspension wird nun für 1 h beiseite gestellt, so dass sich diese Anteile in dieser Zeit absetzen können. Danach wird der klare schwarzgefärbte Überstand vorsichtig abpipettiert. 6 ml dieser

stabilen SWCNT-Suspension in THF werden entnommen und zu je 1 ml auf Kunststoff-PCR-Röhrchen für die Zentrifugation verteilt. Anschließend wird die Probe bei 20 °C für 10 min und 10000 g (7000 U/min) zentrifugiert, so dass sich ein Großteil der größeren Bündel als Zentrifugat am Boden des PCR-Röhrchens ansammelt. Der klare schwarze Überstand wird erneut vorsichtig abpipettiert und die vereinigten Fraktionen erneut für 1 h im temperierten Ultraschallbad bei 20 °C behandelt. Die resultierende Suspension kann nun für Experimente verwendet werden.

(5) SWCNT/Molekül-Suspensionen:

Für die Präparation der Suspensionen, bei denen die zuvor unter **5.1** aufgelisteten Moleküle (1) – (6) als Stabilisatoren für die SWCNT fungieren, wurde die nachfolgend erklärte präparative Strategie verfolgt.

Zuerst wird eine Lösung des Moleküls in einem geeigneten Lösungsmittel (DMF, THF, Toluol) hergestellt. Dabei ist zu beachten, dass die Konzentration dieser Lösung etwas höher sein sollte, als es für normale spektroskopische Messungen üblich ist. Als geeignetes SWCTN/Molekül Massenverhältnis hat sich 1:4 herausgestellt, gelöst in 10 ml Lösungsmittel.

Es werden 10 ml dieser Lösung mit Kohlenstoffnanoröhren (1,0 mg) versetzt und über Nacht bei Raumtemperatur stark gerührt. Danach wird aufgrund einer erfolgreichen Wechselwirkung zwischen den Molekülen und den SWCNT deutlich ersichtlich, dass sich die Farbe der ursprünglichen Lösung stark verändert hat. Die Probe wird anschließend erst für 2 h in einem temperierten Ultraschallbad bei 20 °C behandelt und danach für 1 h bei Raumtemperatur intensiv gerührt und wiederum 2 h im temperierten Ultraschallbad bei 20 °C behandelt. Die resultierende Suspension ist je nach dem zugegebenen Molekül stabil oder zum Teil metastabil.

Die stabilen Suspensionen werden direkt aufgearbeitet. Dazu werden 6 ml der Suspension entnommen und auf Kunststoff-PCR-Röhrchen zu je 1 ml für die Zentrifugation aufgeteilt. Anschließend wird die Suspension bei 20 °C für 10 min und 10000 g (7000 U/min) zentrifugiert, so dass sich das nicht stabile Material und die größeren Bündel als Zentrifugat am Boden des PCR-Röhrchens ansammeln. Danach wird der klare schwarzgefärbte Überstand vorsichtig abpipettiert und die vereinigten Fraktionen erneut für 1 h im temperierten Ultraschallbad bei 20 °C behandelt.

Die flockigen und metastabilen Suspensionen werden für 1 h beiseite gestellt, so dass sich die nicht stabilen Anteile in dieser Zeit absetzen können. Anschließend wird der Überstand vorsichtig abgenommen und in ein anderes Schraubdeckelglas (Glas 2) gegeben. Zu dem Rückstand im Glas 1 werden 5 ml frisches Lösungsmittel gegeben und dieses Gemisch erneut wie zuvor beschrieben über die Rühr- und Ultraschallzyklen resuspendiert. Das Glas 2 mit der klaren stabilen SWCNT/Molekül-Suspension wird in das Ultraschallbad gestellt. Anschließend wird mit einer Pipette tropfenweise die Resuspension aus Glas 1 vorsichtig zu der ultraschallenden Suspension im Glas 2 gegeben. Diese tropfenweise Zugabe muss sehr langsam erfolgen, da der zugegebenen Tropfen von der Suspension erst aufgenommen werden muss und diese dann wieder klar erscheinen muss, bevor der nächste Tropfen zugegeben werden kann. Danach werden wieder 6 ml der stabilen SWCNT/Molekül-Suspension entnommen und zu je 1 ml auf Kunststoff-PCR-Röhrchen für die Zentrifugation verteilt. Anschließend wird die Probe bei 20 °C für 10 min und 2000 g (1250 U/min) zentrifugiert, so dass sich ein Großteil der größeren Bündel und nichtmehr stabiles Probenmaterial als Zentrifugat am Boden des PCR-Röhrchens ansammelt. Der schwarze Überstand wird vorsichtig abpipettiert und die vereinigten Fraktionen erneut für 1 h im temperierten Ultraschallbad bei 20 °C behandelt. Diese Suspension kann jetzt ebenfalls für Experimente verwendet werden kann.

(6) Suspensionen für SEC-Messungen

Es werden 5 ml der zuvor erfolgreich präparierten Suspension in einem hochwandigen Schraubdeckelglas mit Septum vorgelegt. Danach werden je nach Lösungsmittel entweder 96,95 mg $N(tBu)_4PF_6$ (0,25 mmol) für organische polare Lösungsmittel oder 14,60 mg NaCl (0,25 mmol) für D_2O zu gegeben. Anschließend wird die Suspension erneut für 30 min im temperierten Ultraschallbad bei 20 °C behandelt und anschließend für 15 min mit Argon gesättigt. Die Suspension ist nun fertig präpariert für spektroelektrochemische Untersuchungen.

5.3.2 Für die Präparation Experimentelle Probenvorbereitung

Stationäre Absorption

Die UV/Vis-NIR-Absorptionsmessungen erfolgten stets in 10x10 mm Quarzglasküvetten. Zudem wurde auch immer eine entsprechende Grundlinienkorrektur mit der gleichen Küvette und dem jeweiligen Lösungsmittel durchgeführt.

Stationäre Emission

Die Emissionsspektren im Vis-Bereich wurden in einer 10x10 mm Quarzglasküvette gemessen. Für die Charakterisierung der SWCNT-Emission im NIR wurde vor jeder Messung die optische Dichte der zu untersuchenden Probe auf 0,35 eingestellt. Anschließend erfolgte die Messung in einer Dreieckskϋvette (HELLMA). Für diese wurde eigens ein spezifischer Zellhalter mit einem freidrehbaren Winkeltisch von NEWPORT gebaut (siehe **Abb. 9.1-13** im graphischen Anhang, **Kapitel 9.1.3**). Mit Hilfe des einstellbaren Winkels wird sichergestellt, dass stets ein maximales Signal der Probe gemessen werden kann.

„Teebeutel"-Methode

Diese Messmethode wurde für die Untersuchung von nicht-kovalenten Wechselwirkungen der synthetisierten Moleküle mit Kohlenstoffnanoröhren entwickelt. Sie beruht auf der langsamen Diffusion der Moleküle vom Boden der Küvette in die Lösung, wo sie gegebenenfalls eine Wechselwirkung mit den Kohlenstoffnanoröhren eingehen. Die dadurch auftretenden Änderungen der charakteristischen spektralen Signaturen können sowohl mit Absorptions- und mit Emissionsmessungen über die Zeit verfolgt werden.

Zuerst werden 2 Tropfen einer Lösung des zu untersuchenden Moleküls in die Küvette gegeben. Anschließend wird das Lösungsmittel abgeblasen, oder im Trockenschrank abgedampft, so dass ein trockener Rückstand auf dem Küvettenboden zurückbleibt. Die Küvette wird auf Raumtemperatur abgekühlt und in das entsprechende Messgerät gestellt. Danach gibt man vorsichtig eine Nanoröhren-Suspension mit einer 5×10^{-6} M SDBS-Konzentration zu. Der Rückstand am Küvettenboden darf sich jedoch nicht gleich lösen, sondern er muss langsam in die Suspension hineindiffundieren. Anschließend misst man in zeitlich konstanten Abständen Spektren, um die Veränderungen und damit den Einfluss des Moleküls auf die Kohlenstoffnanoröhren zu verfolgen.

Tieftemperaturmessungen

Für die Tieftemperaturmessung bei 77 K mit flüssigem Stickstoff wird eine Tieftemperaturmesszelle, bestehend aus einem Dewargefäß mit drei Quarzfenstern und einem Teflonküvettenhaltereinsatz, in das entsprechende Messgerät eingebaut. Zu beachten ist, dass die beiden Fenster im Strahlengang stets mit einem permanenten stärkeren Stickstoffgasstrom vor Vereisung geschützt werden. Die Lösung muss für diese Messung speziell in einer Langhalsquarzglasküvette (Halslänge: 30 cm) vorbereitet werden. Das bedeutet, es muss zuerst ein Glas aus der Lösung hergestellt werden, indem man die Langhalsquarzglasküvette mit der Lösung durch eine Dipp-Bewegung solange rasch in flüssigen Stickstoff taucht und sofort wieder herauszieht, bis sich ein klares homogenes Glas gebildet hat. Anschließend muss die Küvette schnell in die Tieftemperaturmesszelle eingesetzt werden, da sich sonst augenblicklich ein Eisüberzug an der Küvettenwand bildet, welcher die Messung verfälscht.

Ramanspektroskopie

Die Präparation der Feststoffproben erfolgt mit Hilfe eines kleinen Trichters, über den etwas Probe in eine Vertiefung in einem kleinen Aluminiumchip eingefüllt wird. Anschließend wird mit einem passenden Stempel das Material fest in die Vertiefung gedrückt. Daraufhin wird dieser Aluminiumchip mit der Probe im Fokus des Lasers fixiert, wodurch die Probe sowohl direkt mit dem FT-Raman-Spektrometer, aber auch mittels Ramanmikroskop untersucht werden kann.

Die Messung einer Nanoröhren-Suspension wird mit einer 10x4 mm Küvette aus Quarzglas durchgeführt. Hinter die Küvette mit der Probe wird ein goldbedampfter Mikroskopobjektträger gespannt. Dieser erhöht aufgrund der hohen Reflexion des Goldes mit über 95 % ($\lambda > 600$ nm) die Intensität der Ramanstreuung, wodurch eine bessere Auflösung der Spektren erzielt wird.

Des Weiteren hat sich die Methode des getrockneten Topfens auf einem Glasobjektträger als sehr effektiv für Ramanuntersuchungen erwiesen. Dabei werden von der zu untersuchenden Lösung / Suspension ein bis drei Tropfen, je nach Konzentration, auf einen Glasobjektträger aufgebracht. Anschließend wird vorsichtig das Lösungsmittel abgedampft, so dass letztendlich ein filmartiger Rückstand zurückbleibt. Für die Messung wird der Objektträger so im Strahlengang des Lasers fixiert, dass der Fokus des Lasers auf einem materialbehafteten Bereich liegt. Mittels dieser Technik sind sowohl FT-Ramanmessungen als auch Messungen mit dem Ramanmikroskop möglich.

Zeitaufgelöste Spektroskopie

Für die TCSPC Messungen wurden 10x10 mm Quarzglasküvetten verwendet. Die Lösungen wurden sowohl unter Luft als auch mit Argon (Ar) bzw. mit Sauerstoff (O_2) gesättigt vermessen, um den Sauerstoffeinfluss auf das System zu untersuchen. Die optischen Dichten wurden dabei stets so gewählt, dass diese bei der Anregungswellenlänge 0,2 betrugen.

Die fs-TA- und fs-FAK Messungen wurden in 10x2 mm Quarzglasküvetten durchgeführt. Zum Teil wurden die Lösungen / Suspensionen während der Messung gerührt, um einer laserbedingte Photodegeneration der Probe entgegenzuwirken. Die optische Dichte der Probe wurde auf 0,35 bei der Anregungswellenlänge eingestellt und die Leistung des Anregungspuls betrug 200 nJ, falls nicht anders angegeben. Ebenfalls wurde der Sauerstoffeinfluss auf die Transienten durch Sättigung der Lösung mit Ar oder O_2 untersucht.

Elektrochemie

Für elektrochemische Messung wurde die zu untersuchenden Lösungen zuerst für 15 min mit Ar gesättigt. Währenddessen wurde mit einer Dreielektrodenanordnung stets erst ein Referenzspektrum einer Lösung des Leitsalzes im entsprechenden Lösungsmittel gemessen, um eventuelle Verunreinigungen zu erkennen und den elektrochemischen Messbereich des verwendeten Lösungsmittels zu bestimmen. Nach der elektrochemischen Charakterisierung der Probe wurde Ferrocen (eine Spatelspitze) als interner Standard der Lösung zugesetzt.

Spektroelektrochemie

Je nach Messmethode wurde eine im **Kapitel 3** beschriebene Messanordnung und Messzelle benutzt. Stets wurde eine Drei-Elektrodenanordnung bestehend aus einem Platin-Netz (99,9 % Reinheit, 1024 Maschen/cm² mit 0,06 mm Drahtdurchmesser, ChemPur) als WE, einem Platin-Blech (5 mm x 5 mm) an einem Platindraht als CE und einem Silberdraht als RE verwendet. Die Lösungen wurden vor jeder Messung 15 min mit Argon gesättigt und die Messzelle mit Ar ebenfalls für 15 min gespült. Zusätzlich wurde vor der Zugabe der zu untersuchenden Lösung standartmäßig eine Grundlinienkorrektur durchgeführt. Während der Messung wurde durch eine Überschichtung der Lösung mit Ar der Sauerstoffausschluss gewährleistet. Für die Darstellung werden stets die differentiellen Spektren (ΔOD / a.u. gegen Wellenlänge / nm oder rel. Wellenzahl / cm^{-1}) aufgetragen. Diese ergeben sich aus der Differenz eines Spektrums mit einem definierten angelegten Potential und eines ohne angelegtes Potential. Eine solche Darstellung veranschaulicht selbst kleinste spektrale Veränderungen und kann direkt für den Vergleich mit fs TA Spektren herangezogen werden, da diese ebenfalls als Deltaspektren dargestellt werden.

AFM

Zuerst wurden 5x5 mm große Siliziumscheiben in Isopropanol (i-PrOH) eingelegt und mittels eines Ultraschallbads für 15 min vorgereinigt. Anschließend wurden sie vorsichtig mehrmals mit Wasser, Isopropanol und Aceton abgespült und mit Argon trockengeblasen. Daraufhin wurde die SWCNT-Suspension mit Hilfe eines Spincoaters (3500 U/min, 5 min) auf die Siliziumscheibe tropfenweise (ca. 3 – 5 Tropfen) aufgetragen. Bei den SWCNT/SDBS-Suspensionen musste jedoch danach aufgrund der hohen SDBS Konzentration zusätzlich vorsichtig mit 2 Tropfen Wasser das überschüssige SDBS von der Siliziumscheibe gewaschen werden. Die Probe wurde für weitere 10 min gespincoated bis das Lösungsmittel entfernt war und die Probe somit vermessen werden konnte.

Kapitel 6

Charakterisierung kovalent funktionalisierter Kohlenstoffnanostrukturen

„Experiments never deceive.

It is our judgment that deceives itself

because it expects results

which experiments do not give.”

Leonardo da Vinci (1452 - 1519)

6.1 Das Referenzsystem 1: HipCO/SDBS

In diesem Kapitel werden die Untersuchungen an verschiedenen kovalent funktionalisierten HipCO-Kohlenstoffnanoröhren vorgestellt. Zunächst soll an dieser Stelle jedoch erst ein Referenzsystem bestehend aus HipCO-SWCNT und SDBS als oberflächenstabilisierendes Molekül (Tensid) im Lösungsmittel D_2O diskutiert werden. Dieses Referenzsystem dient dem Vergleich zwischen nicht-funktionalisierten und funktionalisierten Nanoröhren, auf die später im Detail eingegangen wird. Mit diesem Referenzsystem soll zum einen die erfolgreiche Funktionalisierung der Röhren verdeutlicht und zum anderen der Einfluss der Funktionalisierung auf die jeweiligen charakteristischen Eigenschaften der Probe aufgezeigt werden.

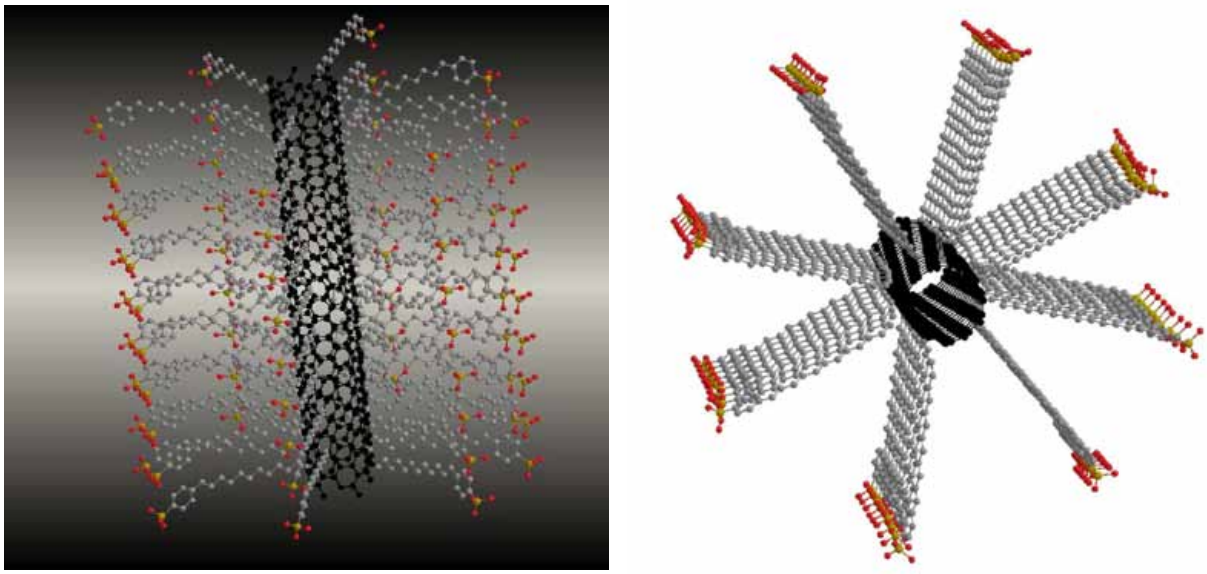


Abb. 6.1-1: *Schematische Darstellung des HipCO/SDBS-Systems.*

In der Regel sind SWCNT nicht in Lösungsmitteln allein suspendierbar.[114],[115] Daher wird oft SDBS als Stabilisator zugesetzt, um die HipCO-SWCNT in einem wässrigen Medium über Mizellbildung (siehe **Abb. 6.1-1**) nicht-kovalent zu suspendieren und um die Röhren besser entbündeln zu können. Im Experiment wird nicht Wasser sondern D_2O als Lösungsmittel verwendet, da Wasser im Gegensatz zu D_2O eine Eigenabsorption ab 1370 nm aufweist und somit wichtige Übergänge der HipCO-SWCNT im NIR-Bereich spektroskopisch nicht zugängig wären.

6.1.1 Rasterkraftmikroskopie

Die Effizienz von SDBS als oberflächenaktive Verbindung kann in Bezug auf die Entbündelung von Kohlenstoffnanoröhren am besten visuell mit Hilfe der Rasterkraftmikroskopie verdeutlicht werden. Mit dieser Technik ist eine Verifizierung von kleinen Bündeln, bis hin zu isolierten Nanoröhren möglich und gibt somit Auskunft bzgl. der Qualität der angewendeten Probenpräparation. Die Bestimmung des Grads der Entbündelung ist essentiell, um die spektroskopisch beobachtbaren Effekte erklären zu können. Diese sollten aufgrund der Wechselwirkung von SWCNT mit diversen Molekülen oder Funktionalisierungen zustande kommen, aber nicht auf intrinsischen Wechselwirkungen innerhalb großer Nanoröhrenbündel basieren.

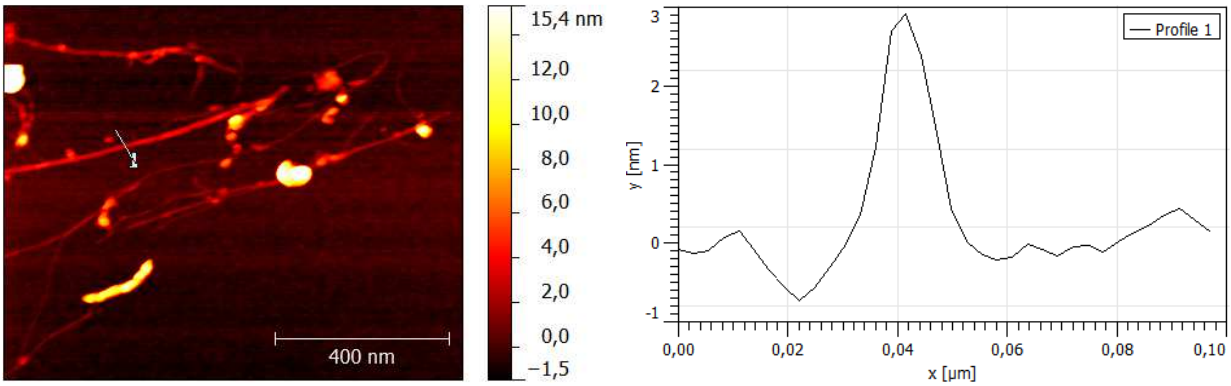


Abb. 6.1-2: *AFM Aufnahme (links) und des zugehörigen Höhenprofils (rechts) einer HipCO/SDBS-Suspension in D_2O.*

Aus der AFM-Aufnahme (siehe **Abb. 6.1-2, links**) einer auf einer Siliziumscheibe aufgebrachten HipCO/SDBS-Suspension in D_2O wird ersichtlich, dass die Probe nur sehr kleine SWCNT-Bündel und einen hohen Anteil isolierter Röhren enthält. Das Höhenprofil (siehe **Abb. 6.1-2, rechts**) einer ausgewählten Stelle der Probe bestätigt dies mit einer Höhe von nur 3 nm. Auf dem AFM-Bild sind z.T. größere kornförmige Strukturen erkennbar, die SDBS-Kristallen zugeschrieben werden können, welche durch den Waschprozess bei der AFM-Probenpräparation nicht vollständig entfernt werden konnten.

SDBS ist einer der am häufigsten verwendeten Stabilisatoren für die Entbündelung von SWCNT in wässrigem Medium.[29],[116] Die im Folgenden durch diverse Spektroskopiearten aufgezeigten SWCNT-typischen Signaturen werden daher von isolierten Nanoröhren und sehr kleinen Bündeln hervorgerufen, nicht aber von großen Anordnungen.

6.1.2 Stationäre Spektroskopie

Im Nachfolgenden werden die charakteristischen spektralen Signaturen des HipCO-SWCNT-Ausgangsmaterials mit Hilfe stationärer spektroskopischer Messmethoden dargelegt und beschrieben.

6.1.2.1 Ramanspektroskopie

Ausgangspunkt für nahezu jedes zu untersuchende Kohlenstoffnanohybridsystem sind die reinen SWCNT, die als Feststoff mittels Ramanspektroskopie untersucht werden. Die Präparation der Probe erfolgte nach der im **Kapitel 5.3.2** beschriebenen Methode.

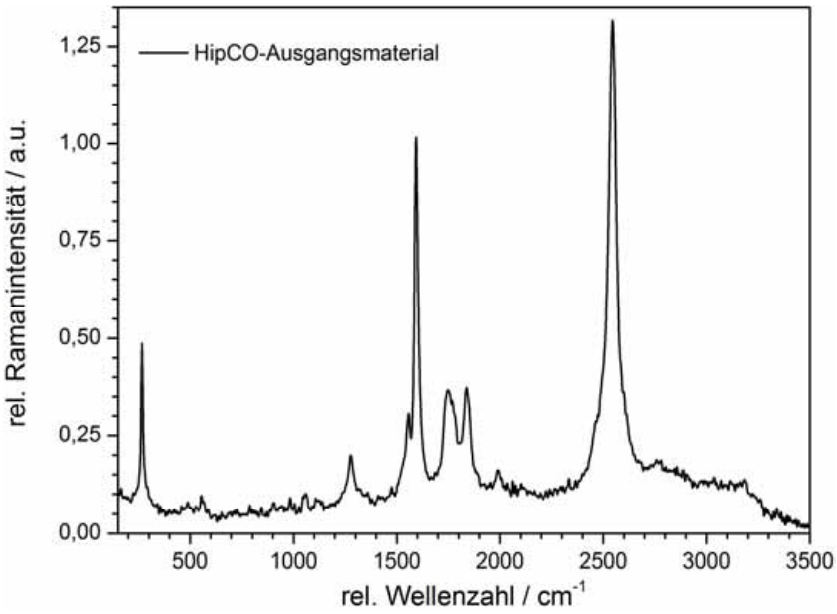


Abb. 6.1-3: *FT-Ramanspektrum (λ_{Ex} = 1064 nm) von reinen HipCO-SWCNT als Feststoff.*

Das Ramanspektrum (siehe **Abb. 6.1-3**) liefert erste Aussagen über die Qualität des Ausgangsmaterials. Zum einen wird über die Größe der D-Bande und das Verhältnis zur G^+-Bande, der Grad der bereits vorhandenen Defektstellen in den reinen SWCNT deutlich ersichtlich, zum anderen wird eine erste Durchmesserverteilung an Hand der RBM-Banden erhalten. Diese Verteilung wird durch **Gleichung 1.2** berechnet. Die dabei erhaltenen Werte für die charakteristischen Banden von HipCO-SWCNT sind in **Tab. 6.1-1** aufgelistet.

$\tilde{\nu}$ (RBM) / cm^{-1}	d_{SWCNT} / nm	(n,m) [117]	$\tilde{\nu}$ (D) / cm^{-1}	$\tilde{\nu}$ (BWF/G^+) / cm^{-1}	D:G^+
266	0,88	(10,2)	1277	1555	1:9
293	0,80	(10,0)		1593	(0,1111)
309	0,76	(6,5)			

Tab. 6.1-1 *Übersicht der Feststoff-Ramandaten (λ_{Ex} = 1064 nm) von reinen HipCO-SWCNT.*

In der RBM-Region von 150 – 350 cm^{-1} ist eine sehr intensive Ramanbande bei 266 cm^{-1} auffällig. Diese kann einer (10,2)-Röhre mit 0,88 nm Durchmesser zugeordnet werden.[117] Daneben sind im Spektrum auch Ramanbanden von (10,0)- und (6,5)-SWCNT vorhanden, jedoch sind diese deutlich weniger intensiv. Die HEM Region zwischen 1250 – 1600 cm^{-1} weist zwei charakteristische Kohlenstoff Banden auf. Zum einen die BWF-Bande bei 1555 cm^{-1}, die für halbleitende Nanoröhren mit einem Durchmesser von 0,8 bis 1,3 nm im Wellenzahlenbereich von 1520 bis 1560 cm^{-1} auftritt,[118] und zum anderen die intensive G^+-Bande bei 1593 cm^{-1}. Aus dem Ramanspektrum wird durch die gegebene Intensität der D-Bande bei 1277 cm^{-1} ersichtlich, dass bereits das Ausgangsmaterial, die HipCO-SWCNT, ein gewisses Maß an Defektstellen im Kohlenstoffgerüst aufweist. Dies spiegelt sich auch in dem Verhältnis der integrierten Flächen unter der D- und der G-Bande mit 1:9 wider. In unversehrtem Material sollte dieses Verhältnis viel Größer sein und resultiert aus dem Aufreinigungsprozess des HipCO-Materials.

In **Abb. 6.1-4** sind die Ramanspektren des Systems HipCO/SDBS in D_2O bei verschiedenen Anregungswellenlängen und Probenformen dargestellt. Diese Zusammenstellung ist notwendig, da mit 1064 nm nur ein Bruchteil der in einer HipCO-Probe vertretenen SWCNT-Typen resonant angeregt werden kann. Mit dieser Laserwellenlänge (1,17 eV) werden ausschließlich die S_{11}-Übergänge von halbleitenden Nanoröhren angeregt, weswegen keine Aussagen bzgl. der metallischen Röhren getroffen werden können, die aber dennoch in der Probe enthalten sind. Aus diesem Grund wird das System HipCO/SDBS in D_2O auch mit 632,8 nm (1,96 eV) Anregung untersucht. Die Proben werden einerseits in Form einer HipCO/SDBS-Suspension in D_2O und andererseits in Form von getrockneten Tropfen auf Mikroskopobjektträgern (siehe Probenpräparation im **Kapitel 5.3.2**) vermessen. Anhand der unterschiedlichen Probenformen soll die Frage geklärt werden, inwiefern der Stabilisator SDBS einen Einfluss auf die Suspendierung der SWCNT in Form einer möglichen Durchmesser- und / oder Chiralitätsselektion aufweist. Dies ist später ein wichtiger Aspekt bei der Betrachtung der kovalent funktionalisierten Nanoröhren.

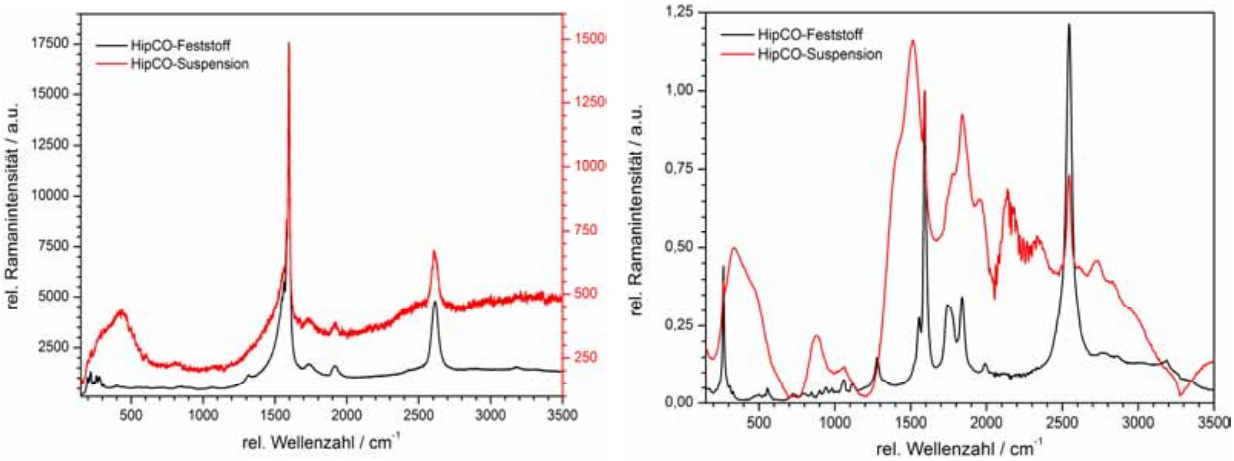


Abb. 6.1-4: *Ramanmikroskopspektren (λ_{Ex} = 633 nm) (links) und normierte FT-Ramanspektren (λ_{Ex} = 1064 nm) (rechts) des Systems HipCO/SDBS in D_2O.*

Probenform λ_{Ex} / nm	$\tilde{\nu}$ (RBM) / cm^{-1}	d_{SWCNT} / nm	(n,m) [117]	$\tilde{\nu}$ (D) / cm^{-1}	$\tilde{\nu}$ (BWF/G^+) / cm^{-1}	$D:G^+$
Suspension 632,8 nm	202	1,16	(13,3)	---	1547	---
	218	1,07	(12,3)		1582	
	289	0,81	(9,2)		1597	
Feststoff 632,8 nm	198	1,18	(13,4)	1313	1547	1:76,2
	219	1,07	(12,3)		1563	(0,013)
	242	0,97	(9,5)		1582	
	259	0,90	(9,4)		1597	
	280	0,84	(8,4)			
	288	0,81	(9,2)			
	308	0,76	(9,1)			
Suspension 1064 nm	267	0,88	(10,2)	---	1590	---
Feststoff 1064 nm	266	0,88	(10,2)	1277	1555	1:7,2
	309	0,76	(6,5)		1593	(0,138)
	330	0,71	(6,4)			

Tab. 6.1-2 *Übersicht der Ramandaten des Systems HipCO/SDBS in D_2O.*

Im spektroskopischen Anhang (**Kapitel 9.2.1**) befinden sich die wichtigen Ausschnitte der Ramanspektren (siehe **Abb. 9.2-1** und **Abb. 9.2-2**), denen die in **Tab. 6.1-2** zusammengestellten Werte der HipCO-SWCNT entnommen worden sind.

Wie aus der Übersicht in **Tab. 6.1-2** ersichtlich wird, weist eine HipCO-SWCNT-Probe eine große Röhrenverteilung auf. Es sind sowohl halbleitende Röhrentypen, wie auch metallische enthalten. Die vorgefundenen Daten stehen in Bezug auf die Verteilung und Zusammensetzung der SWCNT-Probe sehr gut im Einklang mit einer Studie von Bachilo *et al*. aus dem Jahr 2003.[119] Ein Vergleich zwischen den Feststoff-Ramanspektren und den Ramanspektren der Suspensionen verdeutlicht, dass SDBS keine Selektion bei der Suspendierung der HipCO-SWCNT aufweist. Jedoch sind die Spektren der Suspensionen nicht so intensiv und gut aufgelöst. Bei der Betrachtung der Ramanspektren der HipCO/SDBS-Suspension in D_2O mit 1064 nm treten zusätzlich zu den charakteristischen Ramanbanden auch Emissionsbanden der SWCNT auf. Die Ursache dieser Emissionsbanden liegt bei der gewählten Anregungswellenlänge von 1064 nm. Es werden direkt die S_{11}-Übergänge der halbleitenden SWCNT angeregt und somit auch die Fluoreszenz der Röhren, welche damit als Konkurrenzprozess zu der Ramanstreuung in den Spektren enthalten ist. Dies gilt jedoch nicht generell, weil Dotierungseffekte wie auch große SWCNT-Bündel die Emissionsintensität stark verringern, bis hin zur vollständigen Löschung der Fluoreszenz.

6.1.2.2 UV/Vis-NIR-Absorptionsspektroskopie

UV/Vis-NIR-Absorptionsspektren von SWCNT (siehe **Abb. 6.1-5**) gliedern sich, wie bereits im **Kapitel 1.3.2.2** angesprochen, in drei Bereiche. Im spektroskopischen Anhang (**Kapitel 9.2.1**) sind in **Abb. 9.2-3** die Vergrößerungen dieser Bereiche für eine bessere Übersicht dargestellt.

In dem niederenergetischen Bereich zwischen 1600 und 800 nm erfolgen die S_{11}-Übergänge der halbleitenden Röhren, gefolgt vom Vis-Bereich zwischen 800 und 480 nm mit den S_{22}-Übergängen der halbleitenden SWCNT und anschließend einer hochenergetischen Region ab 480 nm und in das UV, in dem ausschließlich Übergänge der metallischen Röhren (M_{11}) stattfinden. Die Übergänge der metallischen SWCNT sind jedoch nicht auf diese Region beschränkt, sie überlagern sich z.T. mit der S_{22}-Region der halbleitenden Nanoröhren.

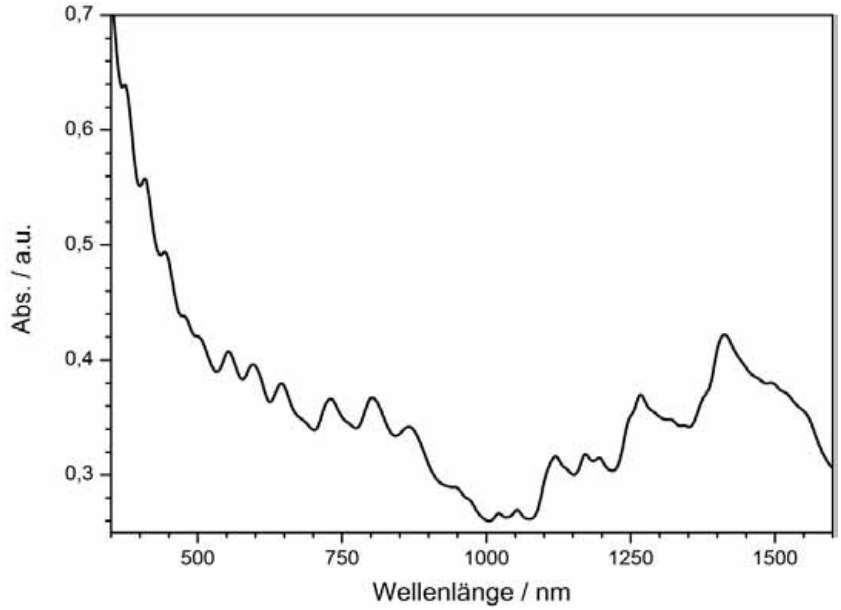


Abb. 6.1-5: *UV/Vis-NIR-Absorptionsspektrum einer HipCO/SDBS-Suspension in D_2O mit guter Entbündelung.*

(n,m)	d_{SWCNT} / nm	λ_{Exp} (S_{22}) / nm	λ_{Lit} (S_{22}) / nm [6]	λ_{Exp} (S_{11}) / nm	λ_{Lit} (S_{11}) / nm [6]
(8,3)	0,78	645	663	948	952
(6,5)	0,76	554	567	971	975
(7,5)	0,83	645	644	1022	1023
(10,2)	0,88	731	734	1054	1053
(8,4)	0,84	596	587	1115	1117
(12,1)	1,00	800	798	1171	1171
(11,3)	1,01	800	792	1198	1197
(9,5)	0,98	680	671	1248	1244
(8,7)	1,03	725	728	1266	1267
(9,7)	1,10	800	790	1322	1323
(12,4)	1,15	865	857	1340	1342
(9,8)	1,17	806	809	1414	1414
(10,8)	1,24	867	868	1469	1474
(12,5)	1,20	800	795	1495	1496

Tab. 6.1-3 *Zusammenfassung der Absorptionsdaten des Systems HipCO/SDBS in D_2O.*

Anhand der Anzahl und Lage der Absorptionsbanden lässt sich ein besserer Überblick bzgl. der Probenzusammensetzung erhalten, als es mit der Ramanspektroskopie möglich ist. Der Grund hierfür ist, dass jede Absorption einer Röhrenspezies zugeordnet werden kann.[6] Zudem lässt sich über die Bandenform eine Aussage über den Grad der Entbündelung der Röhren treffen. So gilt je schmaler die Banden umso kleiner die Bündel, so lange keine elektronischen Wechselwirkungen mit anderen Molekülen erfolgen. In **Tab. 6.1-3** sind die Daten der Analyse des UV/Vis-NIR-Absorptionsspektrums einer HipCO/SDBS-Suspension in D_2O aufgeführt. Diese Daten stehen in gutem Einklang mit den Daten der Ramanmessungen (**Tab. 6.1-3**). Sie enthält jedoch eine höhere Anzahl an unterschiedlichen Nanoröhren, da bei der Ramanspektroskopie nicht alle Röhren resonant angeregt und damit erfasst werden können.

6.1.2.3 NIR-Fluoreszenzspektroskopie

Einen tieferen Einblick in die optischen Eigenschaften und die Zusammensetzung einer SWCNT-Probe, mit dem Augenmerk ausschließlich auf die halbleitenden Nanoröhren, erhält man durch die NIR-Emissionsspektroskopie. In **Abb. 6.1-6** ist ein NIR-Emissionsspektrum einer gut entbündelten HipCO/SDBS-Suspension in D_2O dargestellt. Für die Anregung der Probe wurde ein Laser mit 532 nm Emissionswellenlänge verwendet. Demzufolge ist es möglich die NIR-Emission der Röhren auch mit einer sehr kleinen Emissionsspaltbreite von 2 nm zu detektieren, wodurch eine sehr gute spektrale Auflösung der Emissionsbanden erzielt werden kann.

Auffällig ist, dass dieses Spektrum eine höhere Anzahl an Emissionsbanden aufweist, als das zugehörige NIR-Absorptionsspektrum (siehe **Abb. 9.2-3, rechts**). Eine detaillierte Auflistung der Emissionsbanden mit der entsprechenden Röhren-Zuordnung und ein Vergleich zu den S_{11}-Übergängen aus dem UV/Vis-NIR-Absorptionsspektrum ist in **Tab. 6.1-4** zusammengestellt.

Des Weiteren sind im spektroskopischen Anhang (**Kapitel 9.2.1**) Spektren dieser Suspension abgebildet (siehe **Abb. 9.2-4**), die mit Hilfe einer Lampe und in Verbindung mit einem Monochromator bei verschiedenen Anregungswellenlängen erzeugt worden sind. Aus diesen Spektren wird ersichtlich, dass eine einzelne Anregungswellenlänge nicht ausreicht, um alle halbleitenden Röhren in einer SWCNT-Probe bestimmen zu können. Dementsprechend wird zur Vollständigkeit der Charakterisierung ein 3D Scan der HipCO/SDBS-Suspension in D_2O durchgeführt. Die Anregung der Probe wird in 3 nm Schritten über einen Bereich zwischen 530 und 830 nm verändert und jeweils ein NIR-Emissionsspektrum aufgezeichnet. In **Abb. 6.1-7** ist ein solcher 3D Scan als 3D Darstellung (**links**) und als 2D Projektion (**rechts**) der HipCO/SDBS-Suspension in D_2O aufgezeigt.

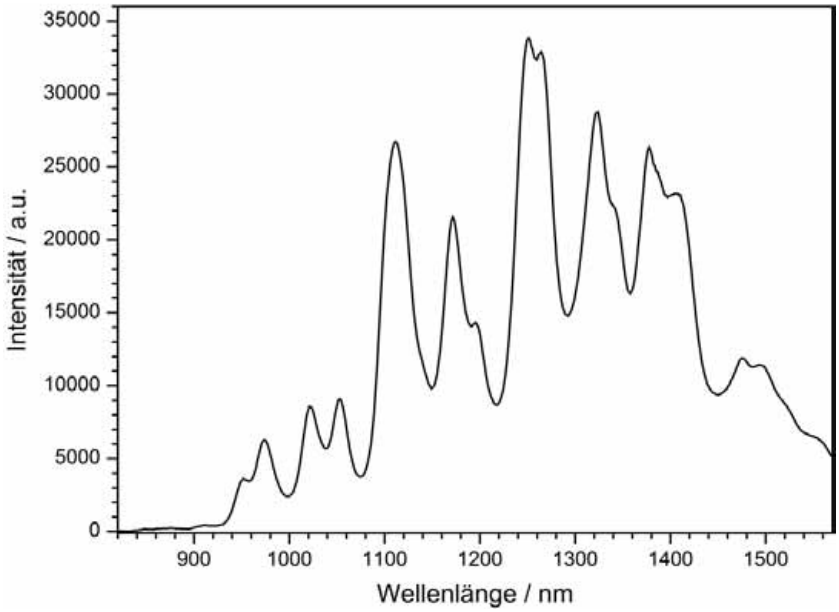


Abb. 6.1-6: *NIR-Emissionsspektrum (λ_{Ex} (Nd:YAG Laser) = 532 nm) einer gut entbündelten HipCO/SDBS-Suspension in D_2O.*

(n,m)	λ_{Exp} (S_{11}) / nm	λ_{Lit} (S_{11}) / nm [6]	λ_{Exp} (Em) / nm	λ_{Lit} (Em) / nm [6]
(8,3)	948	952	951	952
(6,5)	971	975	974	984
(7,5)	1022	1023	1023	1025
(10,2)	1054	1053	1054	1051
(8,4)	1115	1117	1115	1117
(12,1)	1171	1171	1172	1167
(11,3)	1196	1197	1196	1196
(9,5)	1248	1244	1251	1251
(8,7)	1266	1267	1266	1267
(9,7)	1322	1323	1323	1323
(12,4)	1340	1342	1341	1340
(11,4)	---	1372	1378	1376
(9,8)	1414	1414	1415	1400
(10,8)	1469	1474	1475	1480
(12,5)	1495	1496	1495	1503

Tab. 6.1-4 *NIR-Emissionsdaten des Systems HipCO/SDBS in D_2O mit Laseranregung bei 532 nm.*

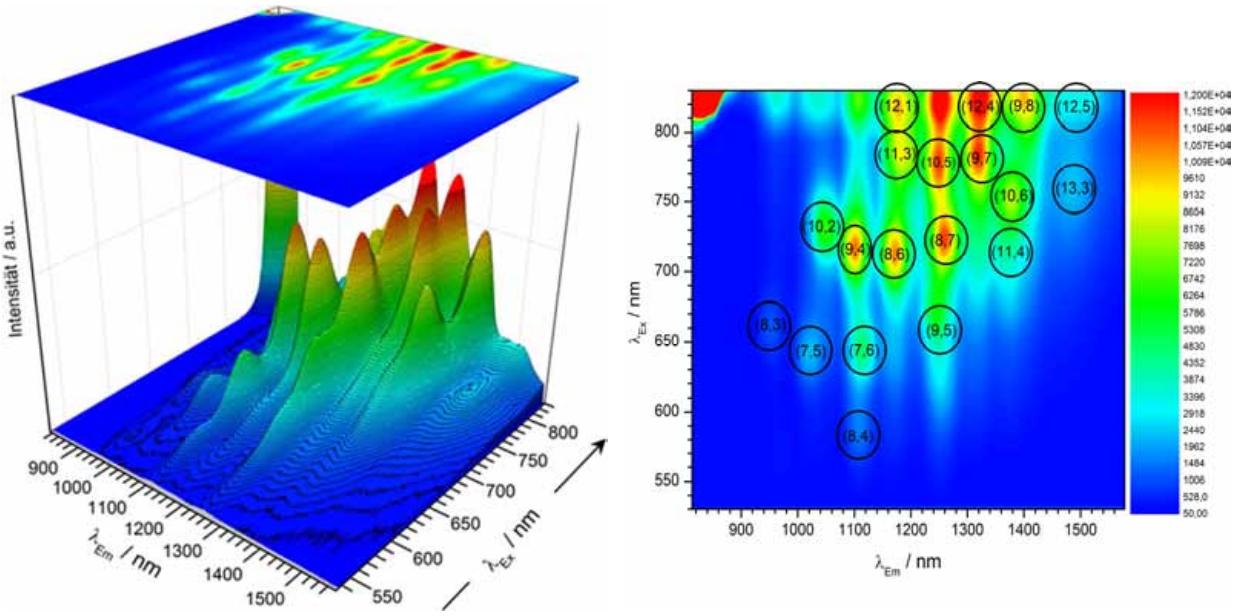


Abb. 6.1-7: *3D Darstellung einer NIR-Emissionsmessung des Systems HipCO/SDBS in D_2O, 3D Darstellung (links) und entsprechender 2D Projektion mit (n,m) Zuordnung (rechts).*

Anhand eines 3D Scans wird nicht nur ein Überblick bzgl. der Gesamtverteilung der halbleitenden Nanoröhren in einer SWCNT-Probe erhalten, sondern auch eine spezifische Zuordnung des (n,m) Deskriptorenpaares ist mit Hilfe der Literatur und eines Auswertprogramms unter Zuhilfenahme einer Datenbank möglich.[6],[120]

6.1.3 fs transiente Absorptionsspektroskopie (TA)

Die optischen Eigenschaften von einwandigen Kohlenstoff-Nanoröhren werden durch Exziton-Zustände mit ungewöhnlich großen Bindungsenergien dominiert. Aufgrund der Quasi-Ein-Dimensionalität der einwandigen Kohlenstoffnanoröhren ist die Wechselwirkung zwischen einem optisch angeregten Elektron und einem Loch deutlich stärker als in dreidimensionalen Festkörper-Systemen. Dies führt in halbleitenden wie auch in metallischen SWCNT zu stark gebundenen *Mott-Wannier-Exzitonen*, sog. Elektron-Loch-Paar korrelierten Zuständen,[121] welche für halbleitende SWCNT ungewöhnlich großen Bindungsenergien im Bereich von 0,4 und 1,0 eV [122] und hingegen relativ geringe 50 meV [123] für metallische Kohlenstoffnanoröhren aufweisen. Nur mit Hilfe der zeitaufgelösten Spektroskopie, wie der TA, können detaillierte Studien von strahlungsbehafteten und strahlungslosen Prozessen sowie die Bestimmung von Lebenszeiten angeregter Zustände (Exzitonen: Elektron-Loch-Paare) von SWCNT durchgeführt werden.

Dies ist ein weiterer wichtiger Aspekt neben der Verifizierung der Zusammensetzung und Entbündelung einer SWCNT-Suspension.

Allgemein wurde für ein Quasi-Zwei-Niveau-System berechnet, dass eine resonante Anregung der Röhren eine Sättigung der Absorption dieser erzeugt, dem schließlich ein exponentieller Abfall des Signals mit einer Abklingzeit von ~ 220 – 420 fs folgt.[124] Die Relaxationsdynamiken der angeregten Zustände in halbleitenden und metallischen Röhren sind jedoch signifikant unterschiedlich, da diese Nanoröhrentypen grundsätzlich verschiedene elektronische Energiezustände besitzen.

Ein Abklingverhalten im Zeitbereich der zuvor erwähnten 220 – 420 fs kann zweifelsfrei der Relaxation von resonant angeregten einzelnen metallischen Nanoröhren oder Nanoröhrenbündel zugeschrieben werden.[124] Erfolgt hingegen eine resonante Anregung in die S_{11}-Übergänge der halbleitenden SWCNT kann eine zusätzliche viel langlebigere Komponente mit einer Lebensdauer von bis zu 120 ps im Abklingverhalten beobachtet werden. Für ein nicht resonantes Anregen verringert sich jedoch sowohl die Abklingzeit als auch die relative Amplitude der langlebigen Abklingkomponente.

Die langlebige Komponente basiert auf einer Ladungsträgerrelaxation (Elektron-Loch-Rekombination) im niedrigsten exzitonischen Zustand innerhalb eines halbleitenden SWCNT [23],[125] und wurde mittels NIR-TCSPC-Messungen (~ 130 ps) bestätigt.[23] Die Relaxationszeit für Übergänge der S_{22}-Exzitonen in den S_{11}-Zustand beträgt 20 – 110 fs.[127] Außerdem stimmen die kurzen Lebenszeiten mit Messungen überein, die an SWCNT-Bündeln durchgeführt wurden. Hierbei wurde ein bi-exponentieller Abfall mit Lebenszeiten von 200 fs und einigen wenigen ps erhalten. Die kurze Komponente kann sowohl thermischer Anregung über Elektron-Elektron-Streuung, aber auch einer effizienten inelastischen Exziton-Phonon-Streuung zugeordnet werden.[128],[129] Ladungsträger-Dynamiken in Form von Interband-Relaxationen innerhalb SWCNT-Bündeln weisen hingegen eine Abklingzeit von 1 bis 3 ps auf.[129],[130]

Diese in der Literatur beschriebenen, multiplen Abklingzeiten können auch bei dem System HipCO/SDBS in D_2O nachgewiesen werden (vgl. **Tab. 6.1-5**). In **Abb. 6.1-8** sind sowohl die Abklingkurven im Vis-Bereich zwischen 450 und 750 nm (**oben, links**) mit den Signaturen der erzeugten S_{22}-Exzitonen als auch die Zeitprofile für die jeweiligen Absorptions-Maxima (**oben, rechts**) dargestellt. Des Weiteren ist in **Abb. 6.1-8** die erweiterte NIR-Region (exNIR) mit den spezifischen Transienten für die S_{11}-Exzitonen (**unten, links**) abgebildet und ebenfalls die zugehörigen Zeitprofile (**unten, rechts**). Ergänzend dazu sind im spektroskopischen Anhang (siehe **Kapitel 9.2.1, Abb. 9.2-5**) die Spektren und Zeitprofile bei 775 nm Anregung beigefügt.

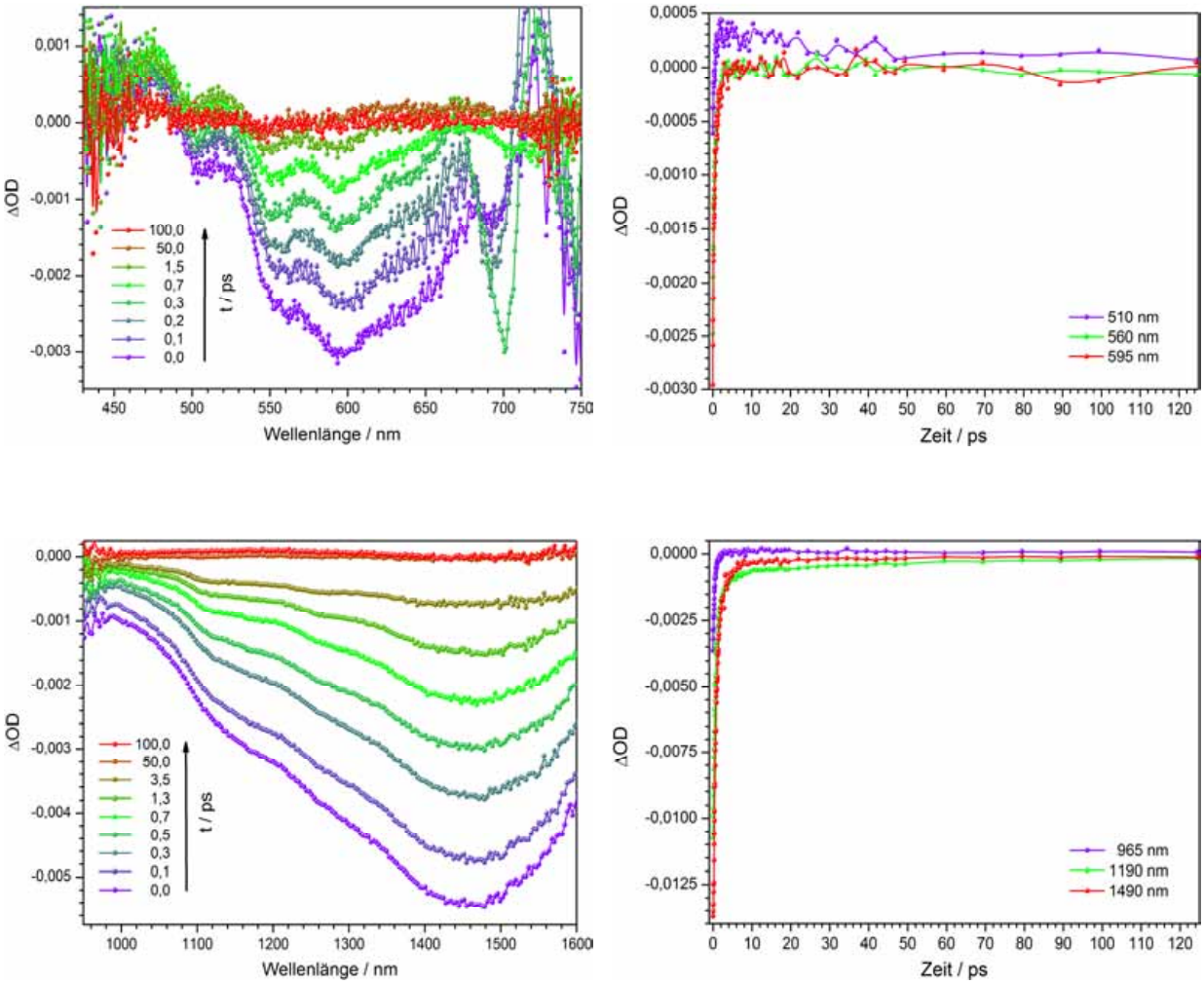


Abb. 6.1-8: *fs transiente Absorptionsspektren (λ_{Ex} = 387 nm, P = 200 nJ) im Vis-Bereich (oben, links) und dazugehörige Zeitprofile (oben, rechts) und im exNIR-Bereich (unten, links) und dazugehörige Zeitprofile (unten, rechts) einer HipCO/SDBS-Suspension in D_2O.*

λ / nm	λ_{Ex} / nm	P / nJ	τ(1) / ps	τ(2) / ps	τ(3) / ps	χ^2
595	387	200	0,30	1,09	---	0,96
1110	387	200	0,49	2,30	45,6	0,99
1490	387	200	0,28	0,82	4,73	0,99
1120	775	200	0,46	3,74	38,4	0,96
1450	775	200	0,64	6,00	92,0	0,98

Tab. 6.1-5 *Abklingzeiten einer gut entbündelten HipCO/SDBS-Suspension in D_2O.*

Die Daten aus **Tab. 6.1-5** stehen im guten Einklang mit den zuvor beschriebenen Effekten. Dementsprechend korrelieren die kurzlebige Zeitkomponenten mit der effizienten inelastischen Exziton-Phonon-Streuung, die etwas langlebigere Abklingzeit mit der Interband-Relaxation innerhalb von Bündeln und die langlebige Komponente mit der S_{11}-Exziton-Relaxation (Elektron-Loch-Paar-Rekombination). Auch die Effekte der Resonanzanregung mit langlebigeren Abklingzeiten kann mit Hilfe der Messungen mit λ_{Ex} = 775 nm bestätigt werden. Dies zeigt sich z.B. bei der Betrachtung der Zeitkomponente des Transienten bei 1450 nm. Die mit 775 nm resonant angeregten Röhren mit einem größeren Röhrendurchmesser weisen mit 92,0 ps eine viel längere Exziton-Lebenszeit auf, als sie es mit einer nicht-resonanten Anregung (z.B. 387 nm) tun. Für Röhren mit kleineren Durchmessern spiegelt sich dieser Resonanzeffekt analog wider. Hier tritt jedoch der inverse Effekt auf. Das bedeutet, dass die Exziton-Bande der (8,4)-Röhre bei 1110 nm mit 387 nm Anregung eine längere Zeitkomponente (45,6 ps) aufweist, als sie dies mit 38,4 ps für 775 nm Anregung (siehe **Tab. 6.1-5**) besitzt. Die Anregungswellenlänge von 387 nm ist für die Röhren mit kleineren Durchmessern in Bezug auf deren S_{22}-Übergänge energetisch favorisiert, so wie es analog 775 nm für Nanoröhren mit größeren Durchmessern der Fall ist.

Letztendlich zeigen all diese Daten, dass eine HipCO/SDBS-Suspension in D_2O eine breite Verteilung an Nanoröhrentypen aufweist und an Hand der Bandenformen der optischen Spektren, dass SDBS eine gute oberflächenaktive Verbindung ist, mit deren Hilfe sehr stabile und gut entbündelte SWCNT-Suspensionen hergestellt werden können. In der Suspension sind dennoch kleine Bündel enthalten, jedoch überwiegt die Anzahl an isolierten Röhren, was komplementär durch mikroskopische Messtechniken bestätigt wird.

6.1.4 Spektroelektrochemie

Nachdem mittels diverser spektroskopischer und mikroskopischer Techniken die Zusammensetzung, der Grad der Entbündelung aber auch die optischen Eigenschaften einer SWCNT-Probe bestimmt werden konnte, ist es von großem Interesse, inwiefern sich die optischen Eigenschaften der Kohlenstoffnanoröhren in Bezug auf Ladungstransfers-Reaktionen ändern.

Daher werden in den nächsten Unterpunkten die spektroelektrochemische Charakterisierung des Referenzsystems HipCO/SDBS in D_2O mit den zuvor in **Kapitel 3.2** angesprochenen spektroelektrochemischen Messmethoden diskutiert. Die Probenpräparation hierfür ist in **Kapitel 5.3.2** näher beschrieben.

6.1.4.1 UV/Vis-NIR-Absorption-Spektroelektrochemie

Wie bereits in **Kapitel 3.2.1** angesprochen erfolgt bei einer elektrochemischen Dotierung eine Verschiebung des Fermi-Niveaus zwischen den *van Hove*-Singularitäten, wodurch die Übergangswahrscheinlichkeiten zwischen den *van Hove*-Singularitäten verringert werden. Dies kann bis hin zu einer vollständigen Auslöschung der elektronischen Übergänge führen.

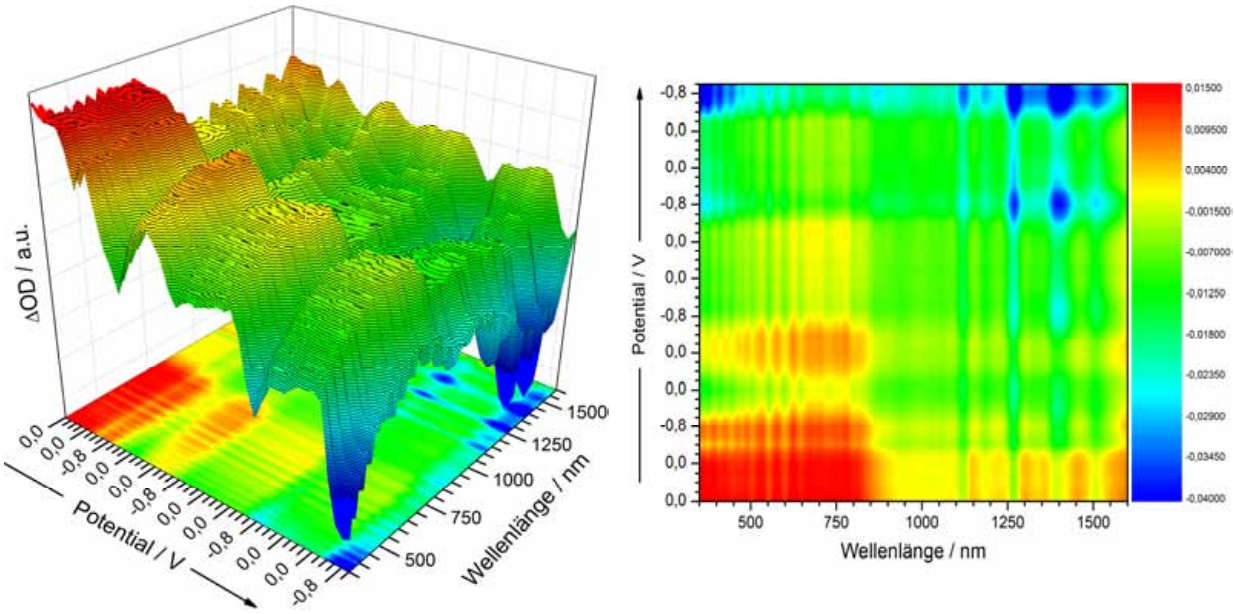


Abb. 6.1-9: *Differentielle Spektren der UV/Vis-NIR-Absorption-Spektroelektrochemie-Messung des Systems HipCO/SDBS in D_2O mit NaCl (0,05 M) mit 3D Darstellung (links) und 2D Projektion (rechts) über 4 Zyklen zwischen +0,4 und -0,8 V vs. Ag-Draht.*

In **Abb. 6.1-9** sind die differentiellen Spektren einer spektroelektrochemischen UV/Vis-NIR-Absorptionsmessung des Systems HipCO/SDBS in D_2O mit NaCl (0,05 M) als Leitelektrolyt dargestellt. Über 4 Zyklen werden die Änderungen der Absorbanz der Röhren gegenüber dem angelegten Potential als 3D Darstellung auf der linken Seite und auf der rechten Seite als 2D Projektion aufgezeigt. Eine vollständige Reversibilität der Änderungen in den optischen Eigenschaften des Systems ist anfangs nicht feststellbar. Nach einer gewissen Induktionsperiode von 1,5 Zyklen stellte sich jedoch eine Pseudoreversibilität in den Änderungen der Spektren ein.

Einen detaillierten Einblick in die spezifischen potentialabhängigen Änderungen gewähren die differentiellen Absorptionsspektren in **Abb. 6.1-10** sowie **Tab. 6.1-6**. In dieser Abbildung und

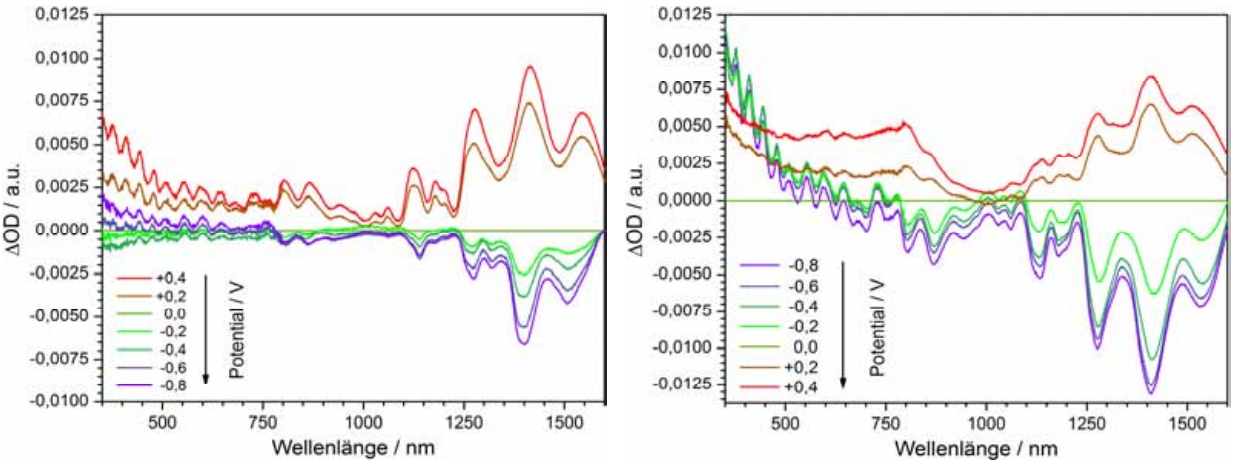


Abb. 6.1-10: *Differentielle Spektren der UV/Vis-NIR-Absorption-Spektroelektrochemie-Messung des Systems HipCO/SDBS in D_2O mit NaCl (0,05 M) mit zunehmenden reduktiven Potentialen (links) und oxidativen Potentialen (rechts) vs. Ag-Draht.*

Tabelle sind aus dem vierten Zyklus die spektralen Änderungen in den Absorbanzen der SWCNT für unterschiedlich angelegte Potentiale dargestellt. Es wird ersichtlich, dass insbesondere im Bereich der S_{11}-Übergänge z.T. erhebliche hypsochrome und bathochrome Verschiebungen von bis zu 40 nm der Absorptionsmaxima auftreten. Unter oxidativen Bedingungen erfolgen generell stärkere bathochrome Verschiebungen der Absorptionsmaxima, unabhängig der Chiralität und des Röhrendurchmessers der SWCNT. Im Bereich der S_{22}- und M_{11}-Übergänge ist dies jedoch nicht zu beobachten. Hingegen treten bei Anlegen eines reduktiven Potentials kleinere hypsochrome Verschiebungen der Absorbanzen auf. In **Tab. 6.1-6** sind die Absorptionsmaxima verschiedener SWCNT ohne Potential als auch für das höchste oxidative (+ 0,4 V vs. Ag-Draht) und höchste reduktive (- 0,8 V vs. Ag-Draht) angelegte Potential gegenübergestellt.

Potential	(9,2)	(12,1)	(11,3)	(8,7)	(9,7)	(9,8)	(12,5)
0,0 V	1130	1178	1200	1278	1315	1410	1505
+ 0,4 V	1155	1195	1225	1297	1345	1450	1545
- 0,8 V	1125	1175	1198	1277	1312	1405	---

Tab. 6.1-6 *Absorptionsmaxima bei unterschiedlichen angelegten Potentialen.*

6.1.4.2 Raman-Spektroelektrochemie

In **Abb. 6.1-11** sind die differentiellen Spektren einer FT-Raman-Spektroelektrochemie-Messung des Systems HipCO/SDBS in D_2O mit NaCl (0,05 M) als Leitelektrolyt dargestellt.

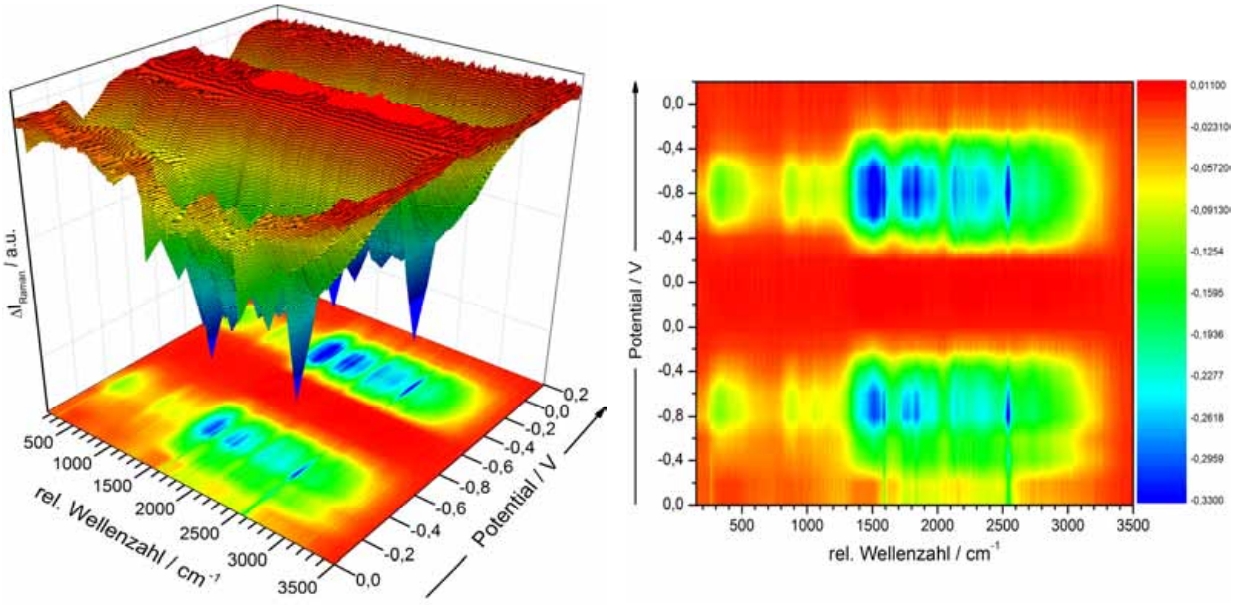


Abb. 6.1-11: *Differentielle Spektren einer FT-Raman-Spektroelektrochemie-Messung (λ_{Ex} = 1064 nm) des Systems HipCO/SDBS in D_2O mit NaCl (0,05 M) mit 3D Darstellung (links) und 2D Projektion (rechts) über 2 Zyklen zwischen +0,2 und -0,8 V vs. Ag-Draht.*

Die Reversibilität der elektrochemischen Dotierung ist sehr gut erkennbar, was insbesondere die Änderungen der Ramanintensitäten in Abhängigkeit des angelegten elektrochemischen Potentials betrifft, während eine Verschiebung der Ramanbanden nicht direkt ersichtlich ist. Daneben lassen sich auch wieder die charakteristischen Fluoreszenzbanden der Nanoröhren bei 1064 nm Anregung in den Ramanspektren beobachten. Auch deren Intensitäten unterliegen einer Potentialabhängigkeit, wodurch sich eine Abhängigkeit in den entsprechenden Intensitätsänderungen, sowohl für die Ramanbanden als auch für die Fluoreszenzbanden in den Spektren ergibt. Die Änderungen des angelegten Potentials erfolgten in 0,2 V Schritten zwischen +0,4 und -0,8 V vs. Silberdraht.

Im Detail sind diese Beobachtungen in **Abb. 6.1-12** aufgezeigt, zum einen der reduktive Potentialvorschub (**links**), zum anderen der oxidative Potentialvorschub (**rechts**).

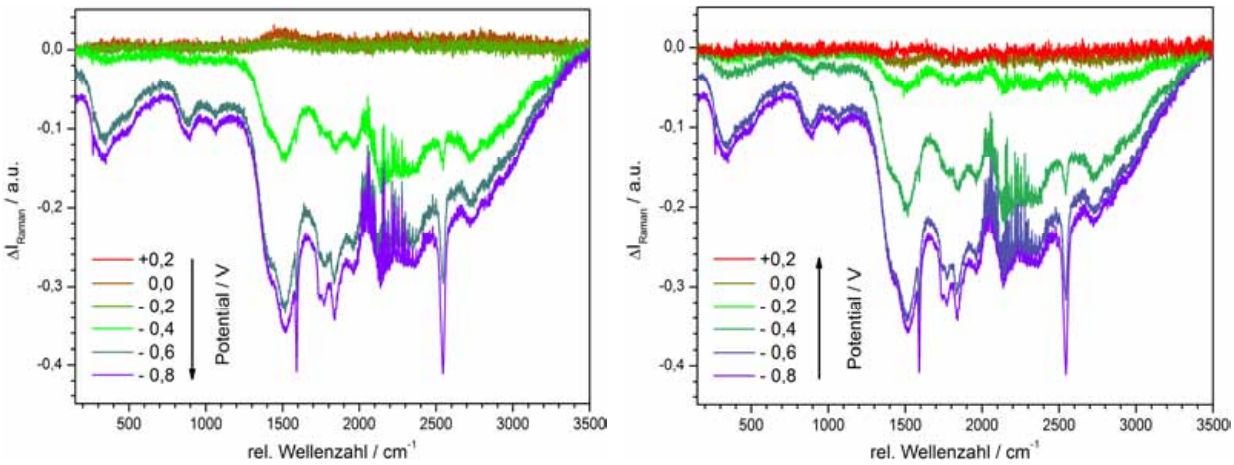


Abb. 6.1-12: *Differentielle Spektren einer FT-Raman-Spektroelektrochemie-Messung (λ_{Ex} = 1064 nm) des Systems HipCO/SDBS in D_2O mit NaCl (0,05 M) mit zunehmenden reduktiven Potentialen (links) und zunehmenden oxidativen Potentialen (rechts) vs. Ag-Draht.*

Ergänzend zu dieser Messung wurde auch eine Ramanmikroskop-Spektroelektrochemie-Messung mit 800 nm Anregungswellenlänge im gleichen Potentialbereich durchgeführt. Die Ergebnisse dieser entsprechen denen der FT-Raman Messung. Daher ist in **Abb. 9.2-6** im spektroskopischen Anhang (**Kapitel 9.2.1**) nur der RBM-Bereich des Systems HipCO/SDBS in D_2O mit NaCl (0,05 M) als Leitelektrolyt mit 800 nm Anregung dargestellt, um dies zu belegen.

6.1.4.3 NIR-Emission-Spektroelektrochemie

Wie bereits mit der FT-Raman-Spektroelektrochemie-Messung gezeigt wurde, unterliegt auch die Fluoreszenz der HipCO-SWCNT einer Potentialabhängigkeit. Bei der HipCO/SDBS-Suspension in D_2O, die mit NaCl (0,05 M) als Leitelektrolyt versetzt worden ist, liegt das Hauptaugenmerk der NIR-Emission-Spektroelektrochemie-Messung auf den Intensitätsänderungen der einzelnen Nanoröhrentypen und der Frage, ob sich die Intensitäten für alle Röhren simultan ändern oder ob auch diesbezüglich eine Abhängigkeit vorliegt. Aus diesem Grund wird als Anregungswellenlänge erneut ein frequenzverdoppelter Nd:YAG-Laser (λ_{Ex} = 532 nm) gewählt. Damit wird nicht nur eine gute spektrale Auflösung gewährleistet, sondern es wird auch ein breiter Bereich an verschiedensten Nanoröhrentypen zur Fluoreszenz angeregt (siehe **Kapitel 6.1.2.3**).

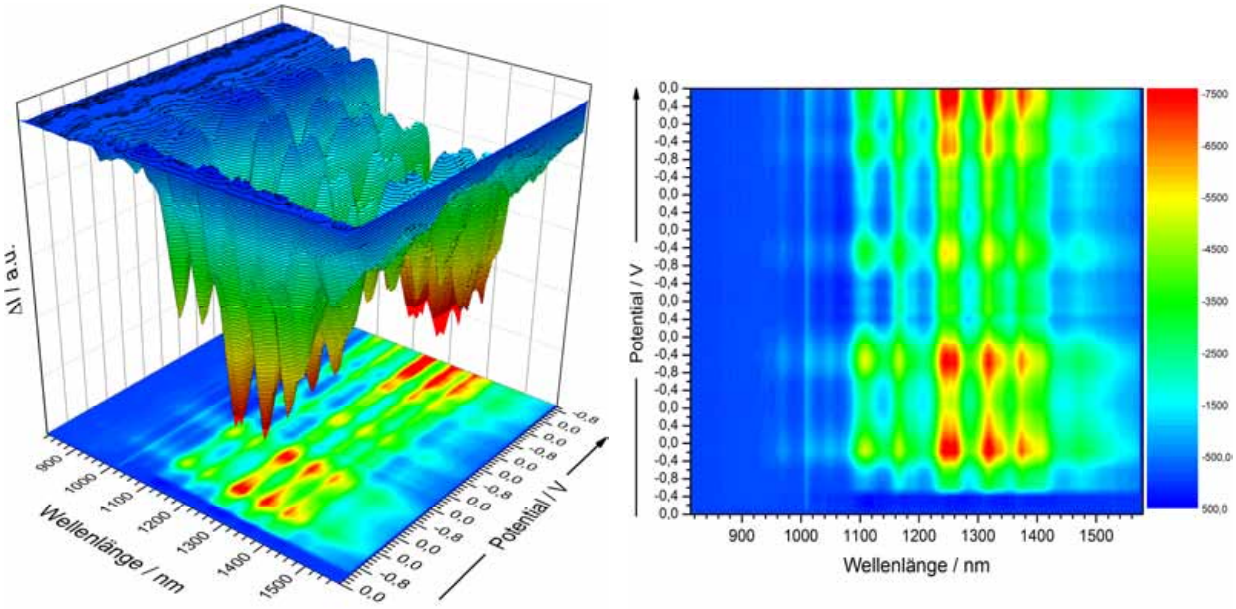


Abb. 6.1-13: *Differentielle Spektren der NIR-Emission-Spektroelektrochemie-Messung (λ_{Ex} = 532 nm) des Systems HipCO/SDBS in D_2O mit NaCl (0,05 M) mit 3D Darstellung (links) und 2D Projektion (rechts) über 4 Zyklen zwischen +0,4 und -0,8 V vs. Ag-Draht.*

In **Abb. 6.1-13** sind die differentiellen Spektren der NIR-Emission-Spektroelektrochemie-Messung des Systems HipCO/SDBS in D_2O mit NaCl (0,05 M) mit 532 nm Laseranregungswellenlänge dargestellt. Erneut ist eine sehr gute Reversibilität der NIR-Fluoreszenzintensität in Hinsicht auf die Potentialabhängigkeit zu beobachten.

Für eine detaillierte Betrachtung der Intensitätsänderungen in Abhängigkeit vom angelegten Potential wird je ein Zyklus unter reduktiven und oxidativen Bedingungen herausgegriffen und im grafischen Anhang (**Kapitel 9.2.1**) in **Abb. 9.2-8** dargestellt. Es gibt offensichtlich keine Potential- und Röhren-spezifische Intensitätsänderung. Wird zudem ein Potential-Wellenlängen-Diagramm mit in die Betrachtung einbezogen, wie in **Abb. 6.1-14** dargestellt, so ist ebenfalls keine direkte Röhrenselektivität ersichtlich. Die Werte der Intensitätsänderungen betragen ca. 30 % (siehe **Tab. 6.1-7**). Eine Ausnahme bildet jedoch die (8,4)-Röhre. Diese wird durch die 532 nm Laseranregungswellenlänge am Stärksten resonant angeregt, sodass hier auch die stärksten Änderungen der Intensität mit über 50 % nachweisbar sind.

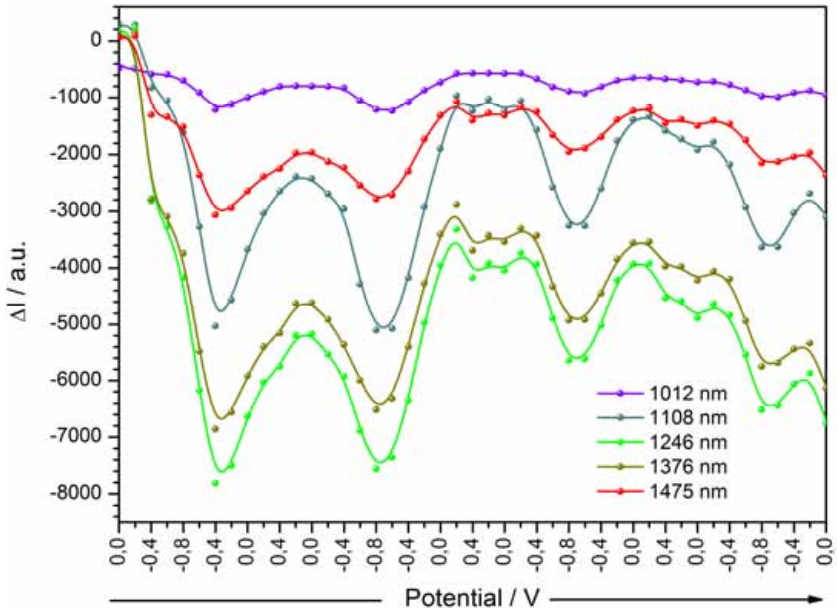


Abb. 6.1-14: *Potentialabhängigkeit von Emissionsbanden der NIR-Emission-Spektroelektrochemie-Messung (λ_{Ex} = 532 nm) des Systems HipCO/SDBS in D_2O mit NaCl (0,05 M) über 4 Zyklen zwischen +0,4 und -0,8 V vs. Ag-Draht.*

(n,m)	d_{SWCNT} / nm	λ_{Exp} (Em) / nm	λ_{Lit} (Em) / nm [6]	ΔI_{Diff} / a.u.	ΔI_{Diff} / %
(7,5)	0,83	1012	1025	-409	33,9
(8,4)	0,84	1108	1117	-2678	52,5
(12,1)	1,00	1169	1167	-1904	38,3
(9,5)	0,98	1246	1251	-2392	31,6
(8,7)	1,03	1264	1267	-2437	33,1
(9,7)	1,10	1321	1323	-1975	26,9
(11,4)	1,07	1376	1376	-1902	29,2
(10,8)	1,24	1475	1480	-826	29,6

Tab. 6.1-7 *Zusammenfassung der NIR-Emission-Spektroelektrochemie-Daten des Systems HipCO/SDBS in D_2O mit NaCl (0,05 M) mit Laseranregung bei 532 nm.*

6.2 Das Referenzsystem 2: HipCO-1,3-Dimethoxyphenyl

Eine gezielte Funktionalisierung und Steuerung des Funktionalisierungsgrades kann ein geeignetes Mittel sein, um die physikalisch-chemischen und elektronischen Eigenschaften von SWCNT spezifisch zu manipulieren. Dies ist nicht nur abhängig von der Anzahl und der Natur der funktionellen organischen Gruppen, sondern auch von der Art der Kohlenstoffnanoröhren und der Art der verwendeten Reaktion bzw. den Reaktionsbedingungen.

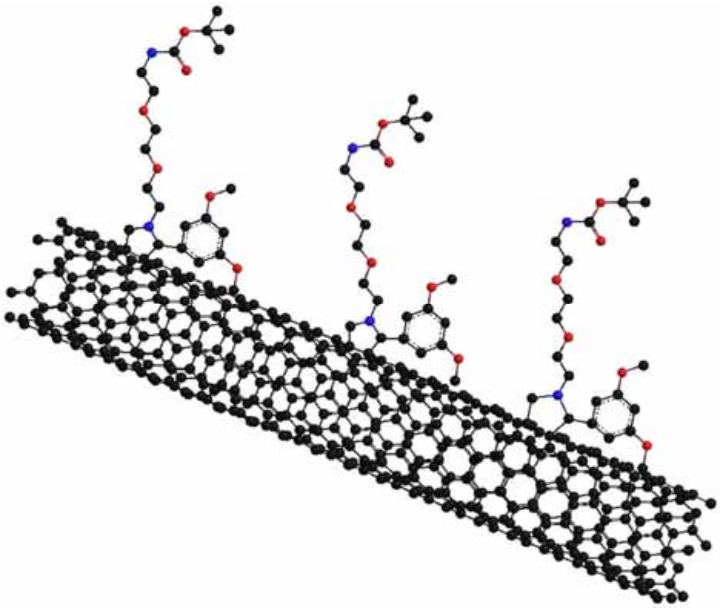
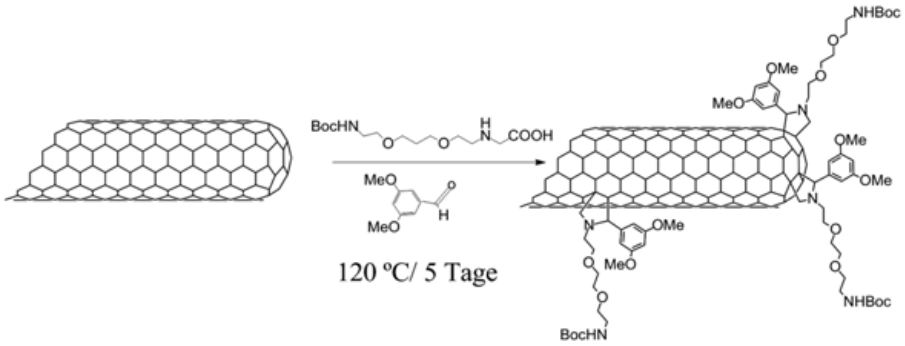


Abb. 6.2-1: *Schematische Darstellung des kovalent funktionalisierten Hybrid-systems: SWCNT-1,3-Dimethoxyphenyl (HipCO-Ph).*

Das in dieser Arbeit untersuchte kovalent funktionalisierte Hybridsystem HipCO-Ph (siehe **Abb. 6.2-1**) wird durch eine sogenannte Prato-Reaktion synthetisiert (siehe **Abb. 6.2-2)**. Diese Reaktion ist eine literaturbekannte 1,3-dipolare Zykloaddition von Azomethin-Yliden an Fullerenen und Kohlenstoffnanoröhren unter relativ milden Reaktionsbedingungen.[26],[131],[132] Dementsprechend werden kaum zusätzliche Defektstellen in das erweiterte π-System der SWCNT eingebracht, was ein Vorteil dieser Funktionalisierungsreaktion gegenüber anderen Reaktionen (z.B. Radikalreaktionen) ist.

Das HipCO-Ph-System dient später als Referenzsystem für die Charakterisierung der mit Ferrocen funktionalisierten HipCO-SWCNT.



HipCO-SWCNT **HipCO-1,3-Dimethoxyphenyl**

Abb. 6.2-2: *Schematische Darstellung der Synthese von HipCO-1,3-Di-methoxyphenyl (HipCO-Ph).*[110]

Als Ausgangsmaterial für die Funktionalisierung werden HipCO-SWCNT und ein photochemisch-inaktiver Linker verwendet. Dieser Linker basiert auf der Aminosäure 2-((2-(3-(2-amino-ethoxy)propoxy)ethyl)amino)essigsäure, die mit einer *tert*-Butyloxycarbonyl-Gruppe (*Boc*) geschützt wird und dem 3,5-Dimethoxy-Benzaldehyd.[110],[132]

Der Grad der Funktionalisierung und somit die Effizienz der Prato-Reaktion bei diesem Hybridsystem konnte im Vorfeld mit Hilfe einer thermogravimetrischen Analyse (*TGA*) bestimmt werden (**Abb. 6.2-3**). Daraus wird ersichtlich, dass der Funktionalisierungsgrad der Probe bei 21 % liegt und jedes 129ste Kohlenstoffatom eine funktionelle Gruppe trägt.

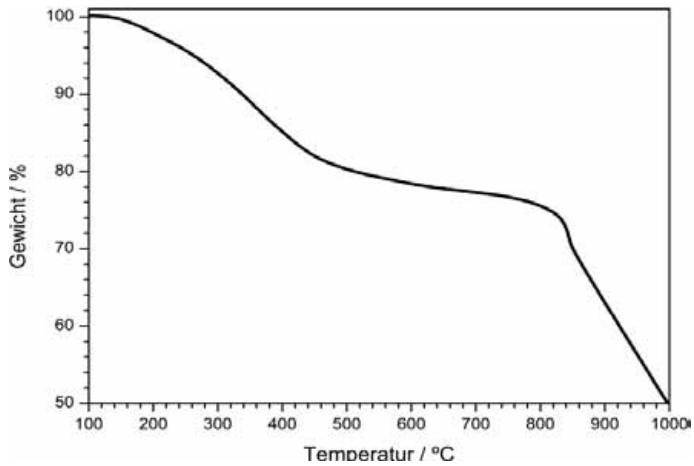


Abb. 6.2-3: *TGA-Kurve von HipCO-Ph.* [1]

[1] Die TGA-Kurven wurden am Dipartimento di Scienze Farmaceutich e Università degli Studi di Trieste in Italien mit einem Thermogravimetrischen Analysator Q500 von TA INSTRUMENTS aufgenommen.

6.2.1 Mikroskopie

Die Rasterkraft- und die Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) gewähren erste Einblicke in die Zusammensetzung einer HipCO-Ph/SDBS-Suspension in D_2O. Auf diese Weise können erste Aussagen gegenüber der Morphologie, wie der Größe und Form der Röhren und auch bzgl. der Entbündelung der kovalent funktionalisierten SWCNT getroffen werden.

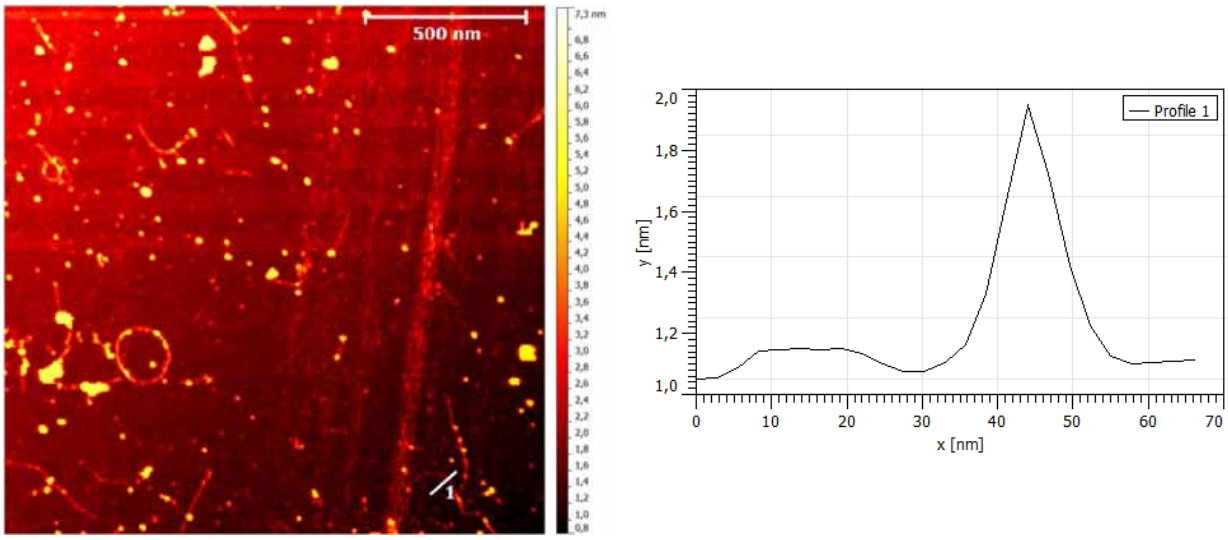


Abb. 6.2-4: *AFM Aufnahme (links) und das zugehörige Höhenprofil (rechts) einer HipCO-Ph/SDBS-Suspension in D_2O.*

In der AFM-Aufnahme (siehe **Abb. 6.2-4, links**) der HipCO-Ph/SDBS-Suspension in D_2O sind sowohl intakte als auch Nanoröhren verschiedener Längen erkennbar. Dies ist wichtig für die Interpretation der optischen Spektren dieser Probe, da stark beschädigte und kurze Röhren viele Defektzentren aufweisen und somit eine Störung im elektronischen π-System vorliegen würde. Die Suspension von funktionalisierten SWCNT weist ähnlich der SDBS-Suspension von nicht funktionalisierten HipCO-SWCNT nur wenige kleine SWCNT-Bündel auf und enthält ebenfalls einen hohen Anteil isolierter Röhren. Das Höhenprofil (siehe **Abb. 6.2-4, rechts**) bestätigt dies mit einer Höhe von nur 2 nm. Es sind auf dem AFM-Bild neben den Nanoröhren auch kleinere kristalline Verunreinigungen von SDBS erkennbar, die durch den Waschprozess bei der AFM-Probenpräparation nicht vollständig entfernt werden konnten.

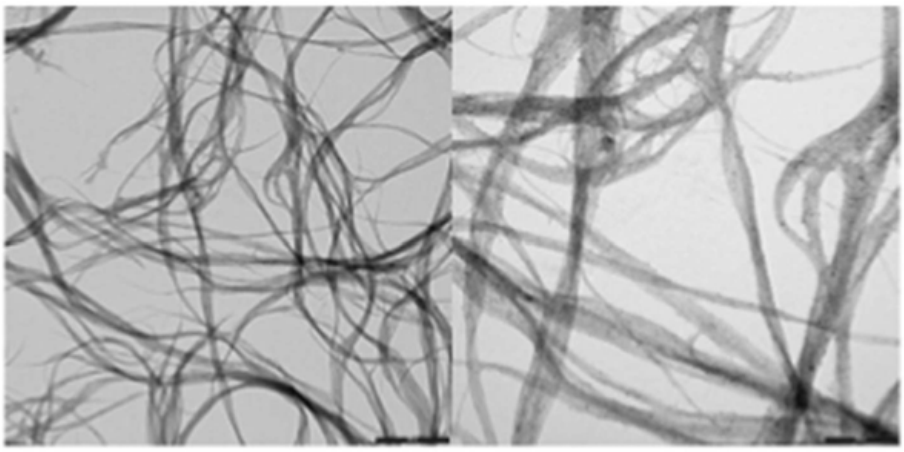


Abb. 6.2-5: *TEM Aufnahme einer HipCO-Ph-Suspension, links mit 500 nm und rechts mit 200 nm Bildausschnitt.*[110] **2**

Die TEM-Aufnahmen in **Abb. 6.2-5** zeigen komplementär zu der AFM-Messung ebenfalls längere, bis mikrometerlange, intakte, lineare Strukturen, mit einem Durchmesser im Nanometerbereich. Diese funktionalisierten Kohlenstoffnanoröhren weisen mit Hilfe des SDBS eine gute Entbündelung auf, trotz der langkettigen Seitenwand-Funktionalisierungen. In dieser TEM-Aufnahme sind nur kleinere Bündel ersichtlich, da isolierte SWCNT bei der verwendeten Beschleunigungsspannung von 100 kV nicht aufgelöst werden können. Anders als bei der verwendeten AFM-Mikroskopie, können einzelne Nanoröhren nur mit hochauflösenden Transmissionselektronenmikroskopen abgebildet werden.

6.2.2 Stationäre Spektroskopie

Mit Hilfe von mikroskopischen Methoden kann eine gute Dispergierbarkeit in Verbindung mit einer guten Entbündelung der kovalent funktionalisierten SWCNT nachgewiesen werden. In diesem Unterkapitel soll dies nun durch spektroskopische Techniken bestätigt werden. Des Weiteren sollen via Schwingungsspektroskopie der Grad der Funktionalisierung, sowie die Bestätigung der Funktionalisierung mit dem zuvor beschriebenen photochemisch-inaktiven Linker erfolgen. Daneben wird mittels optischen stationären und zeitaufgelösten Messmethoden der Einfluss der Funktionalisierung auf die elektronischen und optischen Eigenschaften der HipCO-Ph-SWCNT untersucht.

[2] Die TEM Aufnahmen wurden am Dipartimento di Scienze Farmaceutich e Università degli Studi di Trieste in Italien mit einem Philips EM 208 Transmissionselektronenmikroskop und einer Beschleunigungsspannung von 100 kV aufgenommen.

6.2.2.1 FT-Raman Spektroskopie

Die Ramanspektroskopie ist für die Untersuchung der Funktionalisierung von SWCNT eine der geeignetsten spektroskopischen Methoden. Mit der Einführung von Defektstellen, z.B. in Form von funktionellen Gruppen, erfolgt im bestehenden π-System der Nanoröhren eine Rehybridisierung der C–C - Bindung von sp^{2+n} in sp^3.[133] Dies hat eine starke Erhöhung der Intensität der D-Bande zur Folge. Demnach kann an Hand des Verhältnisses der Intensitäten der D-Bande zur G-Bande der Grad der Funktionalisierung, relativ zum Ausgangsmaterial bestimmt werden.

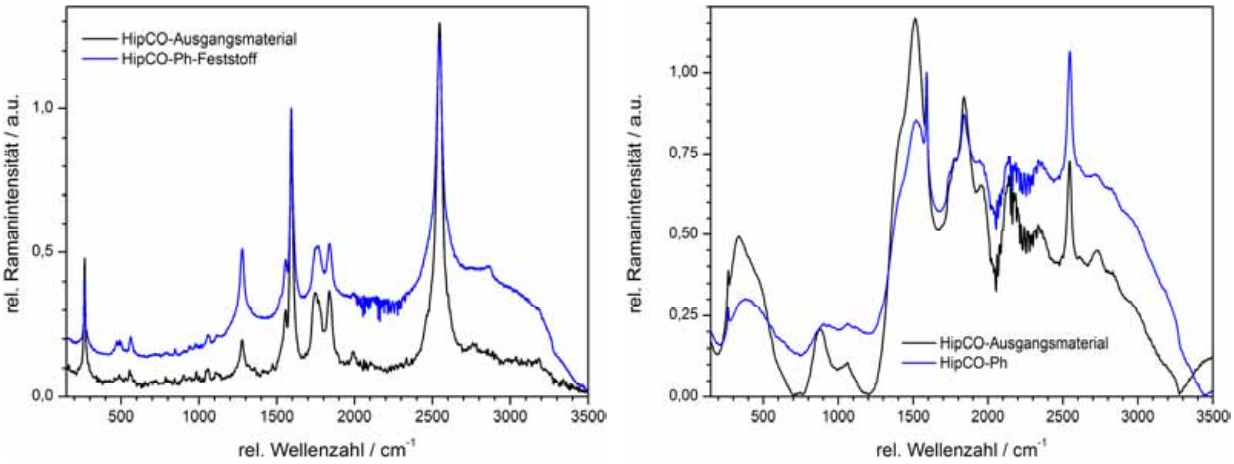


Abb. 6.2-6: *Normierte FT-Ramanspektren (λ_{Ex} = 1064 nm) von HipCO/SDBS und HipCO-Ph/SDBS in D_2O, Feststoff (links) und Suspension (rechts).*

Probe	$\tilde{\nu}$ (RBM) / cm^{-1}	d_{SWCNT} / nm	(n,m) [117]	$\tilde{\nu}$ (D) / cm^{-1}	$\tilde{\nu}$ (BWF/G^+) / cm^{-1}	D:G^+
HipCO/pur	266	0,88	(10,2)	1277	1555	1:9
	293	0,80	(10,0)		1593	(0,111)
	309	0,76	(6,5)			
HipCO-Ph	267	0,88	(10,2)	1277	1557	1:2,7
	280	0,84	(7,5)		1593	(0,370)

Tab. 6.2-1 *Feststoff-Ramandaten (λ_{Ex} = 1064 nm) von reinen HipCO-SWCNT und funktionalisierten HipCO-Ph-SWCNT.*

In **Abb. 6.2-6** sind die Ramanspektren der Systeme HipCO/SDBS und HipCO-Ph/SDBS in D_2O als Feststoff und als Suspension dargestellt. Das System HipCO/SDBS in D_2O dient hierbei als Referenz, da die Probenpräparation der Suspensionen identisch erfolgte und somit die Anzahl der dadurch erzeugten Defektstellen gleich hoch sein sollte.

Die Ramanspektren der Suspensionen (siehe **Abb. 6.2-6, rechts**) zeigen abermals deutlich die auftretende Fluoreszenz der Probe, was erneut ein Hinweis für die gute Entbündelung ist. Leider werden wiederum die D-Banden überlagert und eine Aussage bzgl. des Grades der Funktionalisierung kann auf diese Weise nicht erfolgen.

Betrachtet man hingegen die "Feststoffspektren" (siehe **Abb. 6.2-6, links**), die sich aus den getrockneten Tropfen der Suspensionen auf einem Mikroskopobjektträger ergeben, so wird direkt der Unterschied in der Intensität der D-Banden der beiden Systeme ersichtlich.

In **Tab. 6.2-1** sind die Zahlenwerte der Bandenanalyse aufgelistet. Bemerkenswert ist die drastische Verringerung des D:G^+-Verhältnisses von 1:9 im Ausgangsmaterial hin zu 1:3 in der funktionalisierten Probe. Dieser Wert verdeutlicht nicht nur die erfolgreiche Funktionalisierung der HipCO-SWCNT durch die verwendete Prato-Reaktion, sondern bestätigt auch das Ergebnis der TGA-Messung.

6.2.2.2 FT-IR Spektroskopie

Nach Bestätigung der Modifikation der Proben durch TGA- und Ramanmessungen, ergibt sich anschließend die Frage nach der Art der Funktionalisierung. Sind der Grund für die Zunahme der Intensität der D-Bande die eingeführten Aminosäure-Linker oder mögliche reaktionsbedingte Defekte oder gar Beschädigungen im π-System, die durch die Aufreinigung entstanden sind. Eine Antwort darauf kann mit Hilfe der IR-Spektroskopie gefunden werden. Durch sie können die Funktionalisierungen der SWCNT an Hand ihrer spezifischen Schwingungen (Fingerabdrücke) identifiziert und zugeordnet werden. Die Intensitäten der Schwingungsbanden geben ebenfalls einen Hinweis auf den Funktionalisierungsgrad.[134],[135]

In **Abb. 6.2-7** sind die FT-IR-ATR-Spektren der Feststoffe und in **Tab. 6.2-2** die zugehörigen IR-Bandenzuordnungen zusammengestellt. Aufgrund der verwendeten FT-IR-ATR-Messtechnik mit einem Diamant-Kristall war es nicht möglich die spezifischen IR-aktiven Schwingungen bei 870 cm^{-1} und 1590 cm^{-1} der SWCNT zu detektieren.[3],[136] In dem Feststoff-IR-Spektrum von reinen HipCO-SWCNT ist daher ausschließlich die Signatur des verwendeten Diamantkristalls ersichtlich.

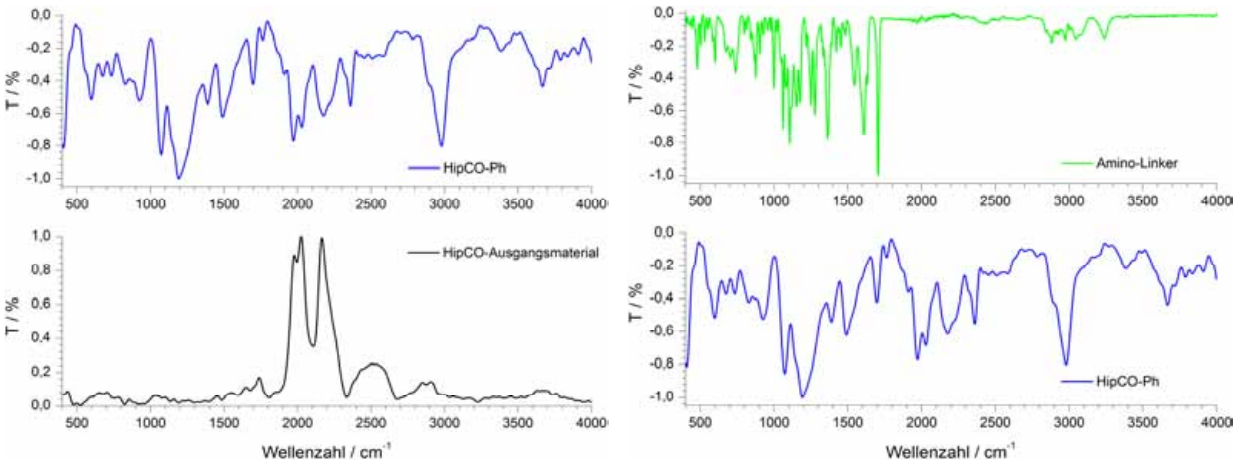


Abb. 6.2-7: *Normierte FT-IR-ATR-Spektren der Feststoffe von HipCO-Ph (links) und reinen HipCO-SWCNT bzw. photochemisch-inaktiver Linker und HipCO-Ph (rechts).*

HipCO-Ph WZ / cm^{-1}	Aminosäure WZ / cm^{-1}	Schwingungen [56]
3375	3245	ν (-N-H)
2980	2977	ν (-CH_3)
2897	2890	ν(-CH_2)
1696	1704	δ (-C-N) / ν(-COOH)
1385	1365	δ (-CH_3)
1190	1175	ν (-C-O)
1070	1063	ν (-C-O-C-)
735	738	δ (=C-H) / δ (-CH_2)
675	673	δ (-N-H)

Tab. 6.2-2 *IR-Bandenzuordnung der Feststoffe.*

Schlussfolgernd daraus können die auftretenden IR-Banden in der HipCO-Ph-Probe ausschließlich den funktionalisierten Gruppen zugeordnet werden. Diese korrelieren sehr gut mit den Schwingungen der Aminosäure, die für die Synthese zur Funktionalisierung der SWCNT verwendete worden ist (vgl. **Tab. 6.2-2**). Somit werden die bisherigen Ergebnisse der Raman- und TGA-Messungen bzgl. der erfolgreichen Funktionalisierung mit der eindeutigen Identifikation dieser Gruppen erweitert und auch die Effizienz der Funktionalisierungsreaktion bestätigt.

6.2.2.3 UV/Vis-NIR-Absorptionsspektroskopie

Nachdem die Funktionalisierung und die Art der Modifikation durch diverse Methoden bestätigt worden ist, werden als nächstes die optischen Eigenschaften der modifizierten SWCNT untersucht. Die mikroskopischen Techniken zeigten bereits, dass die Röhren in einer SDBS-Suspension sowohl isoliert als auch in kleinen Bündeln vorliegen. Somit sind die auftretenden Effekte in den Spektren auf den Einfluss durch die Funktionalisierungen zurückzuführen und nicht auf intrinsische Wechselwirkungen innerhalb der Bündel.

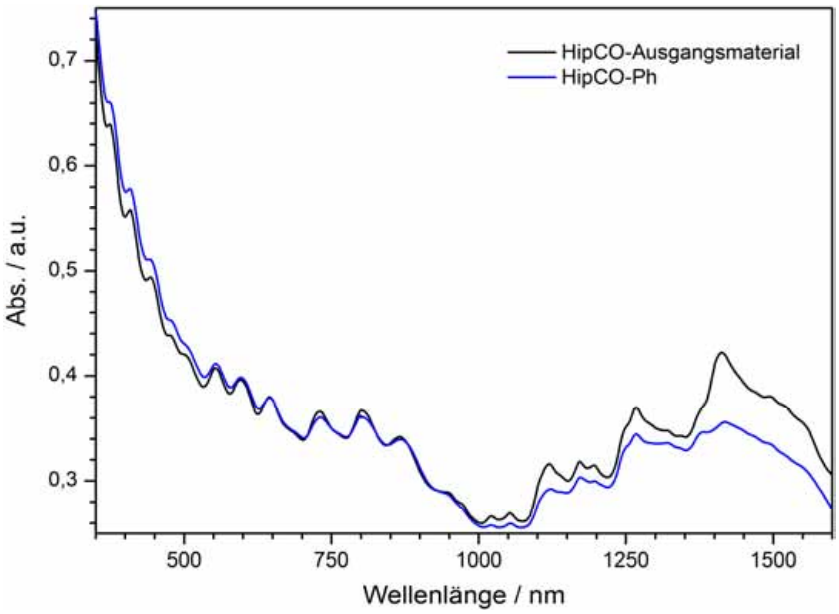


Abb. 6.2-8: *UV/Vis-NIR-Absorptionsspektren einer HipCO/SDBS- und HipCO-Ph/SDBS-Suspension in D_2O.*

Der Vergleich der UV/Vis-NIR-Absorptionsspektren der SDBS-Suspensionen von reinen HipCO-SWCNT und funktionalisierten HipCO-Ph in **Abb. 6.2-8** zeigt, dass nur sehr geringe bathochrome Verschiebungen (~ 2 nm) in Bezug auf die Bandenlage der optischen Übergänge auftreten. Einen detaillierten Überblick diesbezüglich liefern die Vergrößerungen der UV/Vis- bzw. NIR-Regionen in **Abb. 9.2-9** im spektroskopischen Anhang (**Kapitel 9.2.2**). Daneben treten z.T. starke Abweichungen der Absorbanzen der Proben auf. Insbesondere in der NIR-Region, dem Bereich der S_{11}-Übergänge erfolgt eine hypochrome Abnahme der Bandenintensität der HipCO-Ph-Probe von 33 % gegenüber dem Referenzsystem. Im Bereich der M_{11}-Übergänge ab 500 nm ist hingegen eine hyperchrome Zunahme der Absorptionsbandenintensität von 10 % zu beobachten.

All diese auftretenden Effekte in der elektronischen Struktur der modifizierten HipCO-Ph-SWCNT sind auf die kovalente Funktionalisierung mit dem photochemisch-inaktiven Linker zurückzuführen.

Die in das bestehende π-System eingeführten Modifikationen haben einen maßgeblichen Einfluss auf die Bandstruktur und damit verbunden auf die elektronische Zustandsdichte der Röhren in der Nähe des Fermi-Niveaus. In halbleitenden Nanoröhren werden durch die sp^3-Hybridisierungen der C-C-Bindungen neue lokalisierte elektronische Besetzungszustände nahe der Fermi-Niveaus in die Bandstruktur eingeführt. Je nach Natur der Liganden (elektronenziehend oder elektronenschiebend) sind diese Zustände unterhalb oder oberhalb des Fermi-Niveaus lokalisiert und weisen einen gebundenen Liganden-Charakter auf.[133] Hingegen erzeugt die Funktionalisierung mit der neugebildeten Hybridisierung in den metallischen Röhren zusätzliche, delokalisierte elektronische Besetzungszustände nahe dem Fermi-Niveau, was zu einer höheren Reaktivität dieses Röhren-Typs führen kann.[133],[137],[138]

Durch den photochemisch-inaktiven Linker erfolgt eine Verringerung der Elektronendichte in den SWCNT, was zu der eben beschriebenen spezifischen Veränderung der elektronischen Besetzungsdichte der Röhren führt. Das System erfährt zudem eine Änderung der Übergangswahrscheinlichkeit, welche direkt proportional zum Quadrat des Übergangsdipolmoments ist. Dies spiegelt sich in den Intensitäten der Übergänge wider, die zum einen in der NIR-Region verringert und zum anderen im UV-Vis erhöht sind.[133]

6.2.2.4 NIR-Fluoreszenzspektroskopie

Analog zur Absorption verändert sich auch das Emissionsverhalten der Proben mit der Funktionalisierung. Zum einen treten auch hier bathochrome Verschiebungen der Emissionsbanden von bis zu 3 nm auf, zum anderen verändern sich die Emissionsintensitäten unterschiedlich stark (siehe **Abb. 6.2-9**). In der funktionalisierten HipCO-Ph-Probe spiegeln die Emissionsintensitätsverteilungen (siehe **Tab. 6.2-3**) die entsprechenden Übergangswahrscheinlichkeiten wider, welche auf Grund der Funktionalisierung verschieden der Referenz sind.[138] Der Vollständigkeit halber sind im **Kapitel 9.2.2** des spektroskopischen Anhangs in der **Abb. 9.2-10** die 3D Darstellung und die 2D Projektion der HipCO-Ph/SDBS-Suspension in D_2O abgebildet.

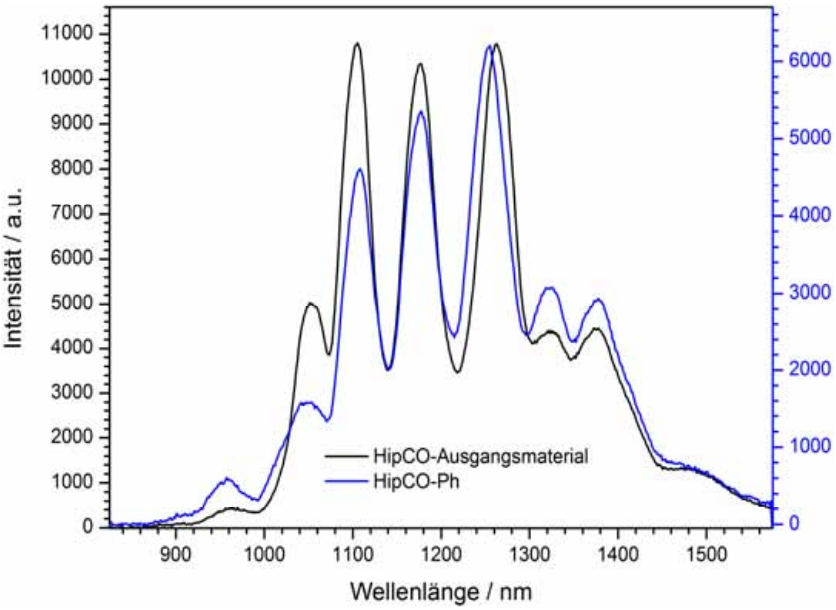


Abb. 6.2-9: *NIR-Emissionspektren einer HipCO/SDBS- und HipCO-Ph/SDBS-Suspension in D_2O mit 715 nm Anregungswellenlänge.*

(n,m)	d_{SWCNT} / nm	HipCO/pur		HipCO-Ph	
		λ (Em) / nm	Int. / a.u.	λ (Em) / nm	Int. / a.u.
(8,3)	0,78	963	388	964	211
(10,2)	0,84	1054	4656	1057	2602
(9,4)	0,92	1105	10309	1108	6356
(8,6)	0,97	1176	12801	1180	6361
(8,7)	1,03	1263	15965	1267	4822
(9,7)	1,10	1325	7686	1327	2443
(11,4)	1,07	1376	7543	1377	2281

Tab. 6.2-3 *NIR-Emissionsbanden einer HipCO/SDBS- und HipCO-Ph/SDBS-Suspension in D_2O bei 715 nm Anregung.*

6.2.3 fs transiente Absorptionsspektroskopie

Ergänzend zu den bisherigen Ergebnissen, werden hier die Einflüsse der eingeführten photochemisch-inaktiven Gruppen in das bestehende π-System der Röhren mit Hilfe der TA untersucht. Es soll ein möglicher Effekt der Funktionalisierung auf die Lebenszeiten der erzeugten Exzitonen untersucht werden. Dies ist insbesondere bei der Charakterisierung von Elektronentransfer-Prozessen durch lichtaktive Einheiten von großem Interesse.

In **Abb. 6.2-10** sind charakteristische TA-Spektren im sichtbaren Spektralbereich (**oben**), im NIR (**Mitte**) und im exNIR (**unten**) einer HipCO-Ph/SDBS-Suspension in D_2O dargestellt. Zudem sind jeweils rechts daneben die zugehörigen Zeitprofile einiger Banden abgebildet.

In allen Spektren wird eine gute spektrale Auflösung der SWCNT-Signaturen ersichtlich. Dies zeigt erneut die gute Entbündelung der Probe. Die Zeitprofile weisen analog zum Referenzsystem HipCO/SDBS in D_2O ebenfalls drei verschiedene Komponenten auf. So wird eine sehr kurze Komponente von wenigen hundert Femtosekunden beobachtet, die der Relaxation der S_{22}-Exzitonen zugeordnet werden kann. Eine Komponente von wenigen Pikosekunden, die charakteristisch für Interband-Wechselwirkungen von Bündeln ist und eine längere Zeitkomponente von bis zu 65 ps wird der S_{11}-Exzitonen Relaxation zugeschrieben.

Die erhaltenen Werte sind nochmals übersichtshalber in **Tab. 6.2-4** aufgelistet und ähneln den Werten einer reinen HipCO-Probe (vgl. **Tab. 6.1-5**). Dies bedeutet, dass die Funktionalisierung mit einer photochemisch-inaktiven Einheit, zumindest bei diesem Grad der Funktionalisierung, keinen Einfluss auf die Exzitonen-Lebenszeit in den Röhren hat.

λ / nm	(n,m)	d_{SWCNT} / nm	τ(1) / ps	τ(2) / ps	τ(3) / ps	χ^2
502	(7,3)	0,71	0,19	1,18	---	0,93
595	(8,4)	0,84	0,25	1,10	---	0,97
742	(8,7)	1,03	0,30	1,43	---	0,96
944	(8,3)	0,78	0,26	0,95	78,4	0,98
1170	(12,1)	1,00	0,42	1,96	34,4	0,95
1264	(8,7)	1,03	0,37	1,40	64,9	0,98
1478	(10,8)	1,24	0,24	0,77	18,8	0,99

Tab. 6.2-4 *Abklingzeiten der HipCO-Ph/SDBS-Suspension in D_2O.*

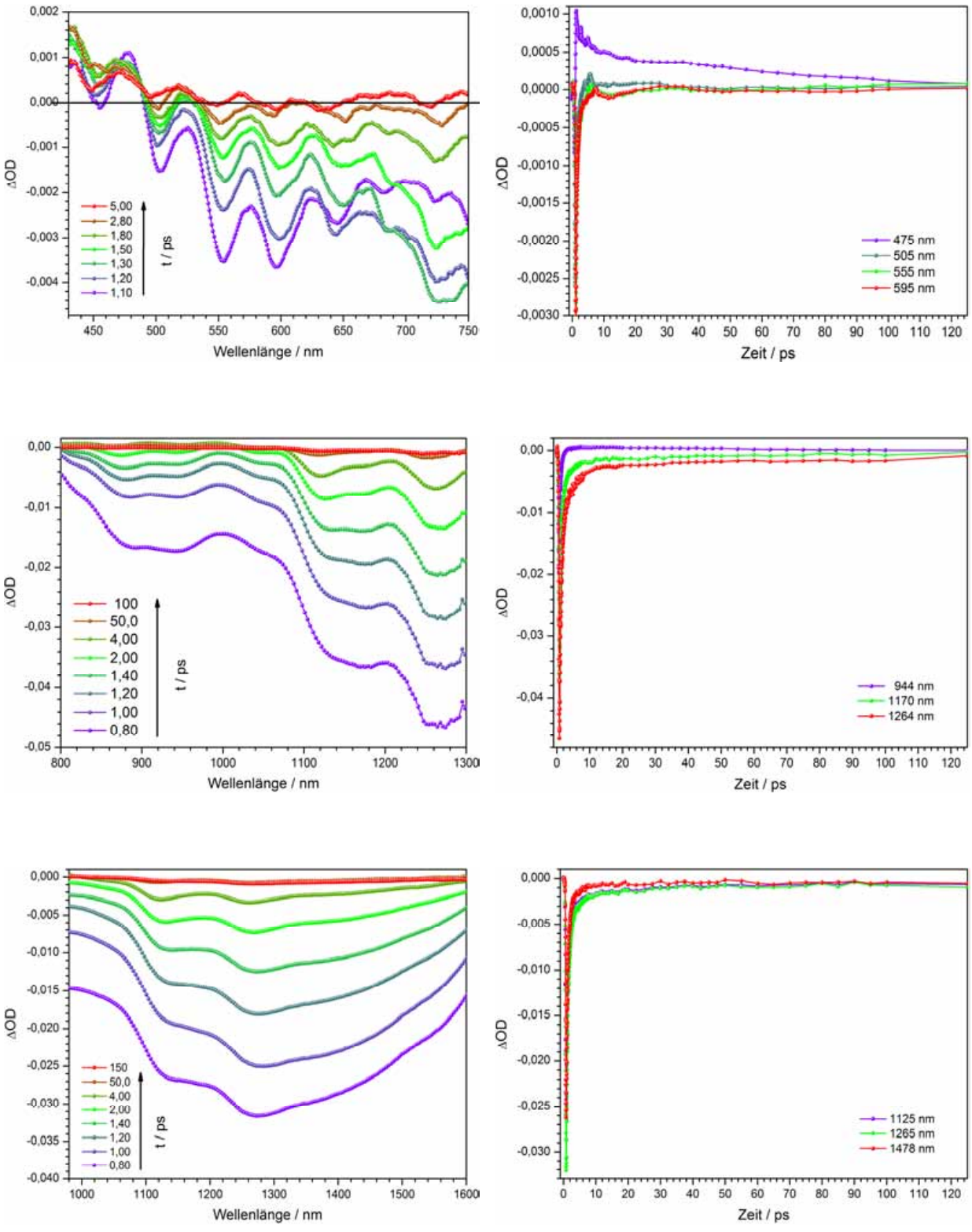


Abb. 6.2-10: *fs transiente Absorptionsspektren (λ_{Ex} = 387 nm, P = 200 nJ) und entsprechende Zeitprofile einer HipCO-Ph/SDBS-Suspension in D_2O im Vis-Bereich (oben), NIR (Mitte) und exNIR (unten).*

6.3 Das Nanohybridsystem: HipCO-Ferrocen

Für eine mögliche Anwendung der neuen Kohlenstoffnanohybridsysteme z.B. in Solarzellen bedarf es einer photoaktiven Einheit, die als Elektronendonor fungiert und einem Elektronenakzeptor, der das neuerzeugte freie Elektron aufnimmt und dieses anschließend zu einer Elektrode weiterleitet.[19],[40],[43],[44],[139]

In diesem Sinne wurde im Arbeitskreis von Professor *Prato* ein Hybridsystem synthetisiert, welches einen Elektronendonor in Form einer photoaktiven Ferrocen-Gruppe aufweist und somit die Kohlenstoffnanoröhren als Elektronenakzeptoren fungieren können (siehe **Abb. 6.3-1**).[110]

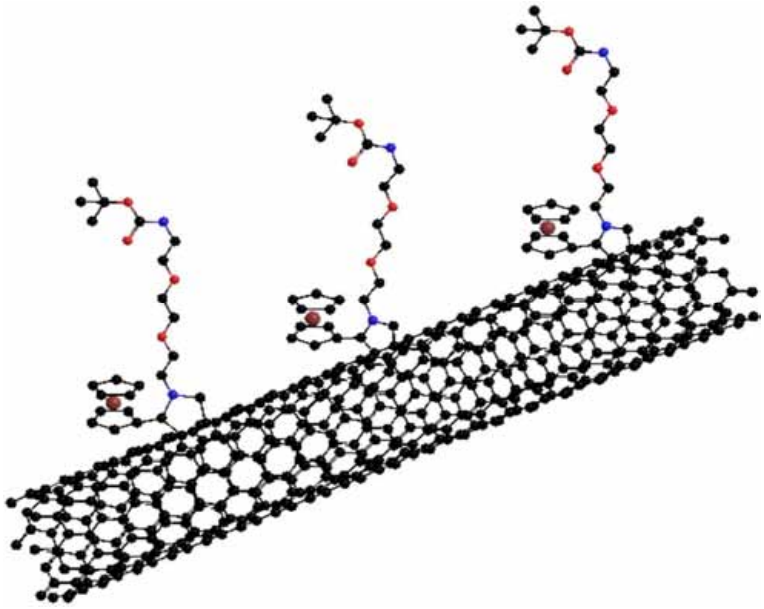


Abb. 6.3-1: *Schematische Darstellung des kovalent funktionalisierten Hybridsystems: SWCNT-Ferrocen (HipCO-Fc).*

Ein ähnliches Konzept wurde vor einigen Jahren von Guldi *et al.* vorgestellt.[26],[140],[141] Dort wurden HipCO-SWCNT mittels der Prato-Reaktion kovalent mit einer Linker-Gruppe funktionalisiert, an deren Ende sich eine Ferrocen-Einheit befand. Anschließend wurden diese Kohlenstoffhybride mit Hilfe diverser stationärer und zeitaufgelöster spektroskopischen Messtechniken in Bezug auf eine mögliche Elektronentransferreaktion vom Ferrocen zur Nanoröhre erfolgreich untersucht.[140]

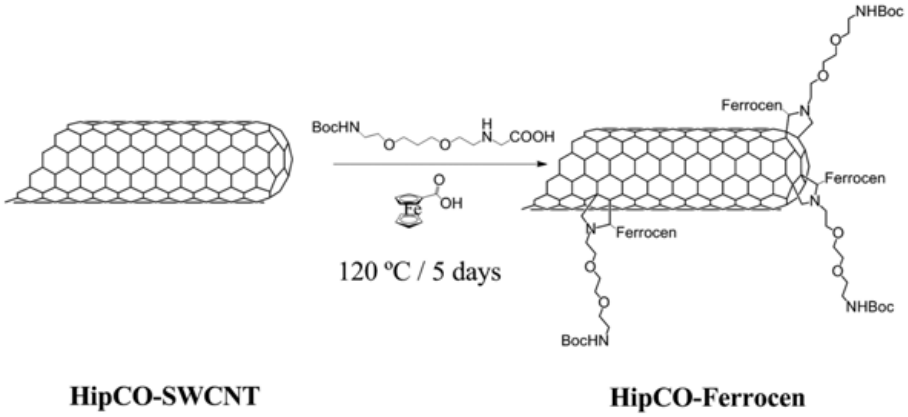


Abb. 6.3-2: *Schematische Darstellung der Synthese von HipCO-Ferrocen (HipCO-Fc).*[110]

Analog der zuvor erwähnten Arbeit von Guldi *et al.* werden für die Synthese des neuartigen Kohlenstoffnanohybrid-Materials HipCO-SWCNT für die Funktionalisierung als Ausgangsmaterial verwendet. Mit Hilfe der Prato-Reaktion wird zuerst eine photoinaktive Linker-Gruppe basierend auf einem Pyrrolidin-Ring und einer Glykol-Kette an die Oberfläche der Nanoröhre kovalent gebunden. Anschließend wird in der α-Position des Pyrrolidin-Rings eine photoaktive Ferrocen-Einheit über eine Kupplungsreaktion in die Nähe der Röhrenoberfläche in das Hybridsystem eingeführt (siehe **Abb. 6.3-2**).[110],[131],[132]

Zur Bestimmung des Grades der Funktionalisierung dieses neuartigen Hybridsystems wurde im Vorfeld eine TGA-Messung durchgeführt (siehe **Abb. 6.3-3**). Der Funktionalisierungsgrad beträgt demnach für das Hybridsystem HipCO-Fc 29 %, was einer Funktionalisierung jedes 94sten Kohlenstoffatoms entspricht.

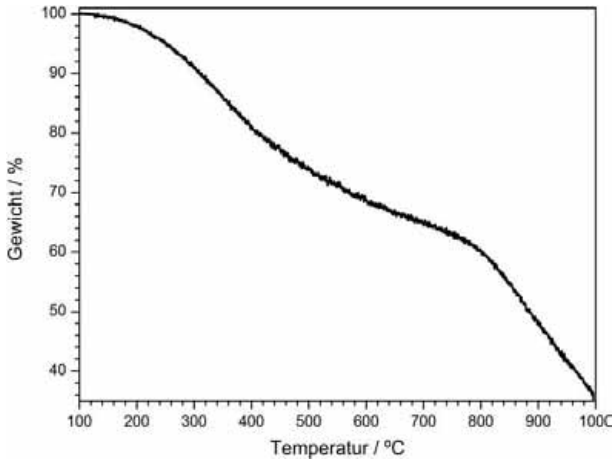


Abb. 6.3-3: *TGA-Kurve von HipCO-Fc.*

6.3.1 Mikroskopie

Wie die AFM-Aufnahme in **Abb. 6.3-4** (**links**) zeigt ist in einer SDBS-Suspension in D_2O analog zu HipCO-Ph auch für das Hybridsystem HipCO-Fc eine sehr gute Entbündelung mit kleineren Bündeln bis hin zu isolierten Röhren zu beobachten. Dies wird durch das Höhenprofil in **Abb. 6.3-4** (**rechts**) mit einer Höhe von 2,3 nm verdeutlicht und steht im Einklang mit dem Ergebnis der Auswertung des Höhenprofils von HipCO-Ph mit 2,0 nm.

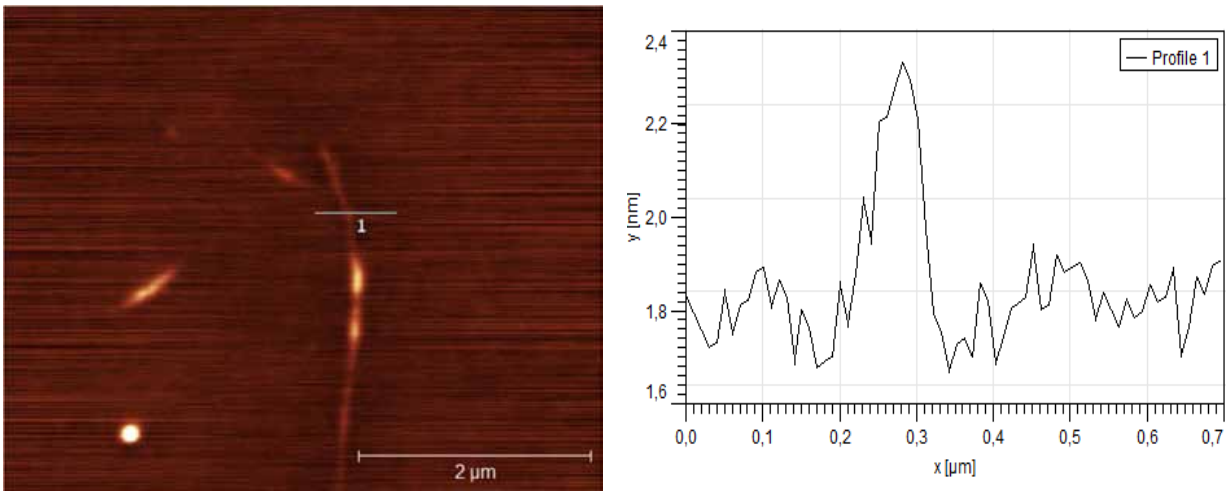


Abb. 6.3-4: *AFM Aufnahme (links) und das zugehörige Höhenprofils (rechts) einer HipCO-Fc/SDBS-Suspension in D_2O.*[110]

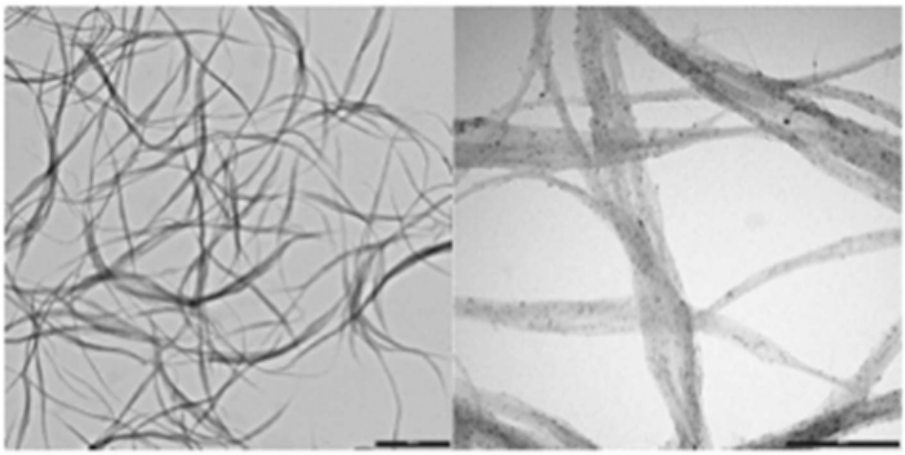


Abb. 6.3-5: *TEM Aufnahme einer HipCO-Fc-Suspension, links mit 1000 nm und rechts mit 200 nm Bildausschnitt.*[110]

Die TEM-Aufnahmen in **Abb. 6.3-5** komplettieren die mikroskopische Charakterisierung der HipCO-Fc-Probe und zeigen eine Vielzahl an mikrometerlangen, linearen Strukturen, mit einem nanometerskalierten Durchmesser. Auch hier ist eine gute Entbündelung, trotz der langkettigen Seitenwand-Funktionalisierungen in Form von kleineren Bündeln deutlich erkennbar. Diese Beobachtungen unterstützen sehr gut die zuvor mittels AFM gefundenen Ergebnisse bezüglich der Entbündelung von HipCO-Fc-SWCNT in einer SDBS-Suspension in D_2O.

6.3.2 Stationäre Spektroskopie

Mit Hilfe diverser stationärer spektroskopischer Methoden sollen nicht nur die verschiedenen neuen Eigenschaften des photoaktiven HipCO-Fc-Nanohybridsystems herausgearbeitet werden. Es werden zudem hier die erhaltenen Ergebnisse mit dem zuvor im Kapitel **6.2** vorgestellte Referenzsystem HipCO-Ph verglichen, um auftretende Änderungen der Eigenschaften des HipCO-Fc-Materials eindeutig auf die Funktionalisierung mit Ferrocen zurückführen zu können.

6.3.2.1 FT-Raman Spektroskopie

Erneut soll zuerst die Funktionalisierung der HipCO-Fc-SWCNT mit den verschiedenen Gruppen durch schwingungsspektroskopische Techniken bestätigt werden. Die Intensität der D-Bande und der Vergleich dieser mit reinen HipCO-SWCNT und den HipCO-Ph ist ein probates Mittel zur Unterstützung der Ergebnisse der TGA Messung.

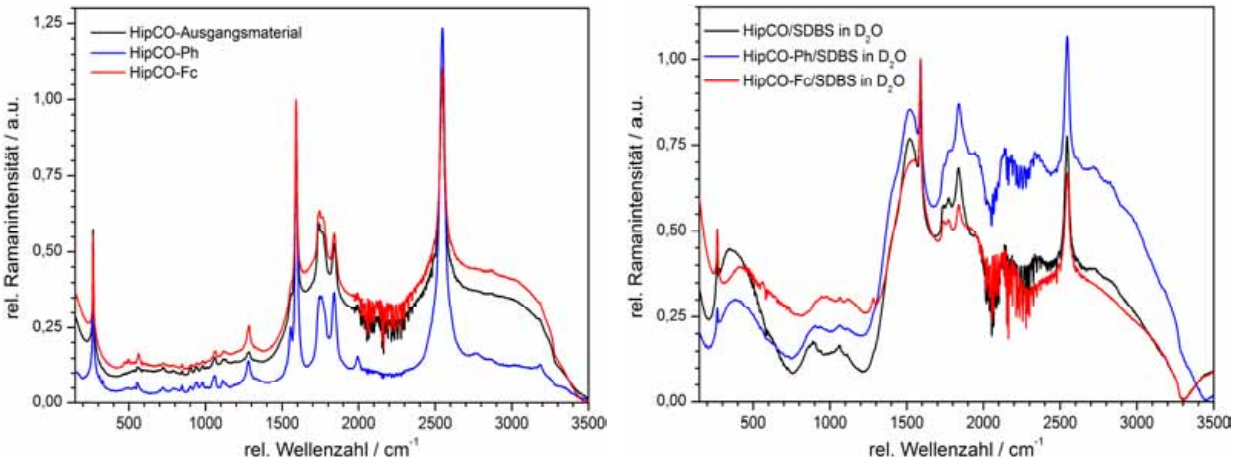


Abb. 6.3-6: *Normierte FT-Ramanspektren (λ_{Ex} = 1064 nm) von HipCO-SWCNT-, HipCO-Ph- und HipCO-Fc-Feststoff (links) und als SDBS-Suspension in D_2O (rechts).*

Probe	$\tilde{\nu}$ (RBM) / cm^{-1}	d(SWCNT) / nm	(n,m) [117]	$\tilde{\nu}$ (D) / cm^{-1}	$\tilde{\nu}$ (BWF/G^+) / cm^{-1}	$D:G^+$
HipCO-Fc (Feststoff)	268	0,88	(10,2)	1282	1561	1:2,4
	280	0,84	(7,5)		1592	(0,417)
	312	0,75	(6,5)			
	330	0,71	(6,4)			
HipCO-Fc (Suspension)	267	0,88	(10,2)	1284	1592	---
	280	0,84	(7,5)			---

Tab. 6.3-1 *Übersicht der Ramandaten (λ_{Ex} = 1064 nm) von HipCO-Fc-SWCNT-Proben.*

In **Abb. 6.3-6** sind die normierten Feststoff-Ramanspektren (**links**) und Ramanspektren der SDBS-Suspensionen in D_2O (**rechts**) von puren HipCO-SWCNT, HipCO-Ph und HipCO-Fc dargestellt. Im Detail befinden sich die Vergrößerungen der einzelnen Bereiche im Kapitel **9.2.3** im spektroskopischen Anhang (siehe **Abb. 9.2-11** und **Abb. 9.2-12**).

Aus den Ramanspektren und Tabellen **Tab. 6.3-1** bzw. **Tab. 6.2-1** mit den zugehörigen Zahlenwerten lässt sich ablesen, dass das D-G-Banden Verhältnis für das HipCO-Fc-Material mit 1:2,4 kleiner ist als für HipCO-Ph (1:2,7) bzw. HipCO-SWCNT (1:9). Dies bestätigt das Ergebnis der TGA-Messung, dass die Probe HipCO-Fc eine stärkere Funktionalisierung mit kovalent gebundenen Gruppen als die Referenzverbindungen aufweist. Des Weiteren treten Verschiebungen von bis zu 3 cm^{-1} der Ramanbanden über den gesamten Spektralbereich für HipCO-Fc relativ zu den Referenzen HipCO-Ph und HipCO-SWCNT auf. Die Verschiebungen der Maxima der Ramanbanden sind ein guter Hinweis für elektronische Wechselwirkungen der Ferrocen-Einheiten in der Nähe der Röhrenoberfläche mit dem π-System der Nanoröhren und basieren nicht auf möglichen Aggregationsphänomenen in größeren Nanoröhrenbündeln. Denn aus der AFM-Aufnahme in **Abb. 6.3-4** geht eindeutig hervor, dass die Probe nur isolierte Röhren und sehr kleine Bündel aufweist, was auch durch die auftretende Fluoreszenz in den Ramanspektren der Suspension bestätig wird. Diese ist jedoch für HipCO-Fc-Proben von der Intensität her geringer gegenüber HipCO-Ph- oder HipCO-Proben, was ebenfalls für eine elektronische Wechselwirkung von Ferrocen mit den Nanoröhren spricht.

6.3.2.2 FT-IR Spektroskopie

Für die Verifizierung der erfolgreichen Funktionalisierung des Pyrrolidin-Rings mit Ferrocen sind in **Abb. 6.3-7** die FT-IR-ATR-Spektren der Feststoffe HipCO-Ph (**oben**) und HipCO-Fc (**unten**) dargestellt. Eine Schwingungszuordnung der zugehörigen IR-Banden ist in **Tab. 6.3-2** ersichtlich.

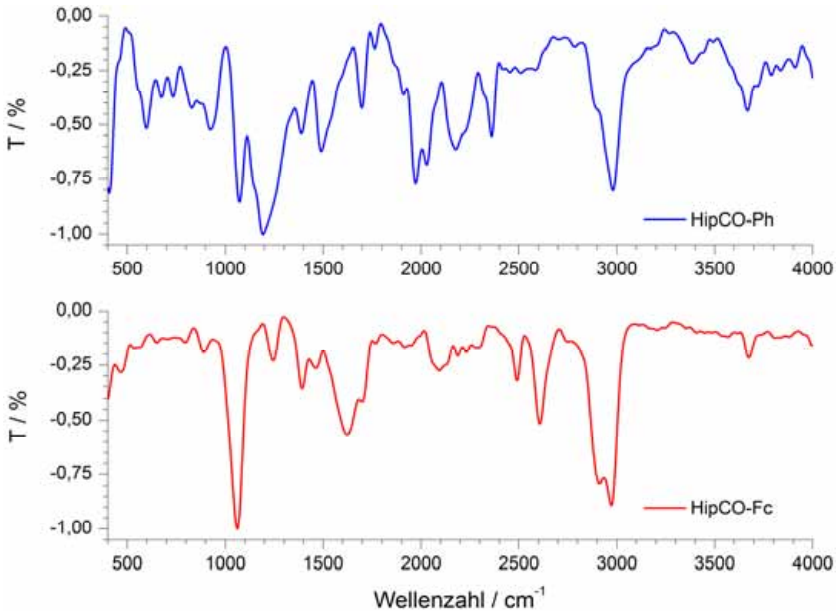


Abb. 6.3-7: *Normierte Feststoff-FT-IR-ATR-Spektren von HipCO-Ph (oben) und HipCO-Fc (unten).*

In den FT-IR-ATR-Spektren der beiden Verbindungen treten sowohl die charakteristischen Gruppenschwingungen für die Amin-Funktionen bei 1703 cm^{-1} (δ-C-N) als auch für aliphatische Kohlenstoffe bei 2973 cm^{-1} (ν-CH_3) und 2908 cm^{-1} (ν-CH_2) sowie die beiden für Glykol-Gruppen typischen -C-O-C- Schwingungen bei 1245 cm^{-1} / 1061 cm^{-1} (ν-C-O-C) auf.[56] Zusätzlich wird im HipCO-Fc-Material die charakteristische Ringschwingung des Ferrocens bei 795 cm^{-1} beobachtet,[142] welches den Erfolg der Synthese (siehe **Abb. 6.3-2**) neben den zuvor erwähnten Ergebnissen der TGA- und Raman-Messung komplementär bestätigt.

HipCO-Fc WZ / cm^{-1}	HipCO-Ph WZ / cm^{-1}	Vibration [56],[142]
3672	3375	ν (-N-H)
2973	2980	ν ($-CH_3$)
2908	2897	ν($-CH_2$)
1702	1696	δ (-C-N)
1620	---	δ (-N-H)
1390	1385	δ ($-CH_3$)
1245	1190	ν (-C-O-C)
1061	1070	ν (-C-O-C-)
885	925	δ (=C-H)
795	830	Fc-Ring / δ (=C-H)
655	675	δ (-N-H)

Tab. 6.3-2 *IR-Bandenzuordnung der Feststoffe HipCO-Fc und HipCO-Ph.*

6.3.2.3 UV/Vis-NIR-Absorptionsspektroskopie

Entsprechend der strukturellen Charakterisierung via AFM, TEM und diversen schwingungsspektroskopischen Techniken wird an dieser Stelle ein Vergleich der Proben HipCO-Fc, HipCO-Ph und HipCO-SWCNT bezogen auf elektronische und optische Eigenschaften mit Hilfe der optischen Spektroskopie durchgeführt.

Die Funktionalisierung mit Ferrocen hat einen maßgeblichen Einfluss auf die optischen und elektronischen Eigenschaften des HipCO-Fc-Materials. Daher sind in **Abb. 6.3-8** die Absorptionsspektren der SDBS-Suspension in einer graphischen Darstellung abgebildet. Im Kapitel **9.2.3** sind komplementär dazu die Vergrößerungen des UV/Vis- und des NIR-Bereiches (siehe **Abb. 9.2-13**) aufgezeigt und in **Tab. 6.3-3** die entsprechenden wichtigsten nummerischen Informationen zu der HipCO-Fc/SDBS-Probe in D_2O aufgelistet.

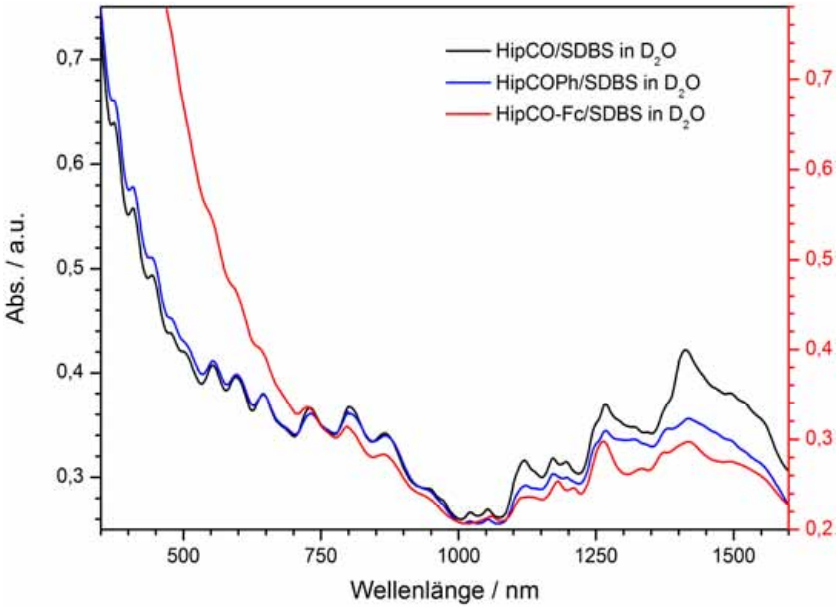


Abb. 6.3-8: *UV/Vis-NIR-Absorptionsspektren einer HipCO/SDBS-, HipCO-Ph/SDBS- und HipCO-Fc/SDBS-Suspension in D_2O.*

(n,m)	d_{SWCNT} / nm	λ_{Exp} (S_{22}) / nm	λ_{Lit} (S_{22}) / nm [6]	λ_{Exp} (S_{11}) / nm	λ_{Lit} (S_{11}) / nm [6]
(7,3)	0,71	505	504	---	---
(6,4)	0,70	595	588	865	876
(6,5)	0,76	550	567	935	975
(7,5)	0,83	642	644	1037	1023
(10,2)	0,88	725	734	1060	1053
(8,4)	0,84	595	587	1127	1118
(12,1)	1,00	800	798	1180	1171
(11,3)	1,01	800	792	1209	1197
(9,5)	0,98	677	671	1246	1244
(8,7)	1,03	725	728	1263	1267
(9,7)	1,10	800	790	1332	1323
(10,6)		725	756	1375	1380
(9,8)	1,17	800	809	1418	1414
(12,5)	1,20	800	795	1495	1496

Tab. 6.3-3 *Zusammenfassung der Absorptionsdaten des Systems HipCO-Fc/SDBS in D_2O.*

Offensichtlich sind nicht nur die Absorptionsmaxima der HipCO-Fc/SDBS-Suspension in D_2O relativ zu den Referenzen in der Region der S_{11}-Übergänge bathochrom verschoben, sondern auch eine Verbreiterung der Absorptionsbanden wird beobachtet. Diese Verbreiterung ist jedoch nicht auf Bündelung innerhalb der Probe zurückzuführen, wie die mikroskopischen Techniken zeigen, sondern vielmehr auf eine elektronische Kommunikation der Ferrocen-Einheiten in der Nähe der Oberfläche der Röhren mit deren π-System. Dadurch ergibt sich eine stärkere Beeinflussung der Bandstruktur beziehungsweise der Übergangswahrscheinlichkeiten bei elektronischer Anregung der S_{11}-Übergänge, was auch die Verminderung der Absorbanz der Probe im NIR-Bereich erklärt.

Zu erwähnen ist zusätzlich ein unnatürlich starker Anstieg der Absorbanz ab 650 nm, welcher ausschließlich im Absorptionsspektrum der HipCO-Fc/SDBS-Suspension in D_2O ersichtlich ist. Diese Beobachtung kann nicht allein auf die polydisperse Natur der Probe und auf die auftretende Rayleigh-Streuung, der sogenannten elastischen Streuung von elektromagnetischen Wellen an Teilchen mit Durchmessern kleiner als die einfallende Wellenlänge λ, zurückgeführt werden. Denn die Rayleigh-Streuung des Lichtes ist bei allen anderen Kohlenstoffnanoröhren-Suspensionen ebenfalls gegeben.

Eine mögliche Erklärung für die Beobachtung dieser starken Varianz der Absorbanz der HipCO-Fc-Suspensionen im sichtbaren Spektralbereich ist eine stattfindende elektronische Kommunikation der Ferrocen-Einheiten mit dem π-System der Nanoröhren. Es resultiert aufgrund der Funktionalisierung in Verbindung mit der Lokalisierung einer photochemisch aktiven Einheit (Elektronendonor - Ferrocen) in der Nähe der Oberfläche der Röhren eine stärkere Beeinflussung der Bandstruktur der SWCNT beziehungsweise der Übergangswahrscheinlichkeiten bei elektronischer Anregung innerhalb der *van Hove* Singularitäten. Wie bereits im Kapitel **6.2.2.3** angesprochen, werden in den halbleitenden Nanoröhren durch die sp^3-Hybridisierungen der C-C-Bindungen neue lokalisierte elektronische Besetzungszustände und in den metallischen Röhren zusätzliche delokalisierte elektronische Besetzungszustände nahe der Fermi-Niveaus in die Bandstruktur eingeführt.[133],[137],[138]

Das System erfährt dementsprechend eine Änderung der Übergangswahrscheinlichkeit, welche direkt proportional zum Quadrat des Übergangsdipolmoments ist. Die Natur der photochemisch aktiven Ferrocen-Einheit als Elektronendonor beeinflusst zusätzlich die Übergangswahrscheinlichkeit und das Übergangsdipolmoment durch die elektronische Kopplung mit dem π-System der Röhren.

Analog zeigt sich dies auch in den verringerten Intensitäten der S_{11}-Absorptionsbanden in der NIR-Region aber auch in den stark erhöhten Intensitäten der M_{11}-Absorptionsbanden im UV-Vis.[133]

Entsprechende Beobachtungen bezüglich der Abweichung des optischen Verhaltens der HipCO-Fc-Suspension werden auch unter Verwendung diverser Lösungsmittel wie DMF und THF für die Suspendierung der Probe erhalten. So zeigen die UV/Vis-NIR-Absorptionsspektren der Suspensionen HipCO-Fc in DMF und THF (siehe Kapitel **9.2.3, Abb. 9.2-14**) ebenfalls die HipCO-Fc charakteristischen Verschiebungen der Absorptionsbanden für die S_{11}-Übergänge und den starken Anstieg der Absorbanz ab 650 nm für die M_{11}-Übergänge der HipCO-Röhren. Jedoch sind die Abweichungen der relativen Bandenlagen abhängig von der jeweiligen Polarität des gewählten Lösungsmittels, was die zuvor getroffene Aussage in Bezug auf die Änderungen des Übergangsdipolmoments der jeweiligen funktionalisierten Röhrentypen (halbleitend, metallisch) bestätigt. Zur besseren Verdeutlichung sind in Kapitel **9.2.3** in den Tabellen **Tab. 9.2-1** und **Tab. 9.2-2** die entsprechenden Zahlenwerte aufgelistet.

6.3.2.4 NIR-Fluoreszenzspektroskopie

Komplementär zur stationären Absorption wird an dieser Stelle das Emissionsverhalten der HipCO-Fc/SDBS-Suspension in D_2O im Vergleich zu den Referenzsystemen HipCO-Ph/SDBS und HipCO/SDBS in D_2O betrachtet. Ergänzend dazu werden die Suspensionen von HipCO-Fc in DMF und THF in die Analyse einbezogen, um die Erkenntnisse der Absorptionsmessungen verifizieren zu können.

In **Abb. 6.3-9** sind die NIR-Emissionsspektren der HipCO-Fc/SDBS-, HipCO-Ph/SDBS- und HipCO/SDBS-Suspension in D_2O dargestellt. Analog der Absorption ist bei diesen Spektren eine bathochrome Verschiebung der Banden von z.T. über 10 nm (~ 13 meV) relativ zu nicht funktionalisierten suspendierten HipCO-SWCNT ersichtlich. Auf dem ersten Blick gehen die Intensitätsunterschiede mit den Unterschieden in der jeweiligen Absorption einher. Näher betrachtet ist jedoch die Fluoreszenz der HipCO-Fc/SDBS-Suspension in D_2O trotz der Anpassung der optischen Dichte aller Proben auf einen Wert von 0,35 bei 715 nm, der vorwiegend verwendeten Anregungswellenlänge aufgrund der elektronischen Kommunikation der Ferrocen-Einheit mit den Nanoröhren um bis zu 50 % gelöscht. Die auftretende Auslöschung der Fluoreszenz in der HipCO-Fc-Probe ist nicht vollständig, was deutlich aus der Abbildung **Abb. 6.3-9** sowie der Konturdarstellung in **Abb. 9.2-15** (siehe spektroskopischer Anhang, Kapitel **9.2.3**) und der Tabelle **Tab. 6.3-4** hervorgeht.

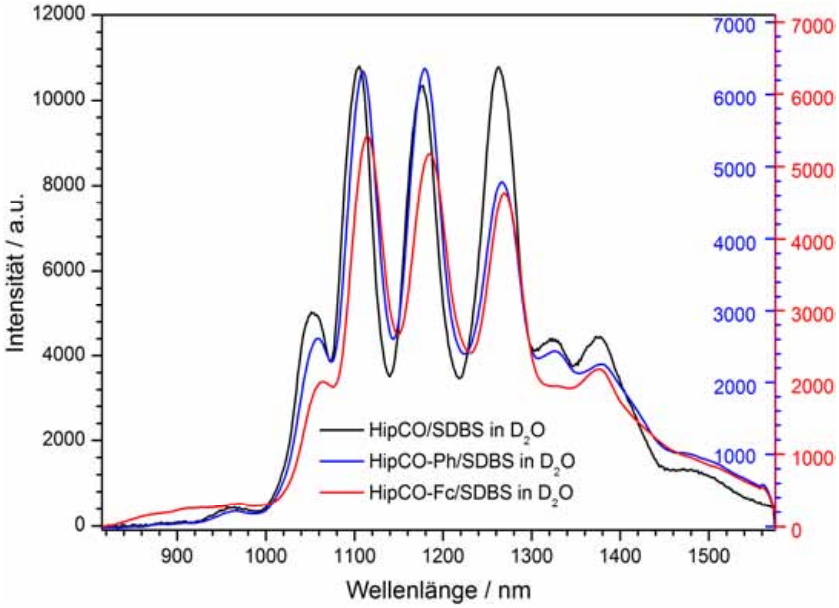


Abb. 6.3-9: *Normierte NIR-Emissionsspektren (OD = 0,3 @ 715 nm) einer HipCO/SDBS-, HipCO-Ph/SDBS- und HipCO-Fc/SDBS-Suspension in D_2O mit 715 nm Anregungswellenlänge.*

Diese partielle Löschung der Fluoreszenz beruht wahrscheinlich auf der Tatsache, dass eine elektronische Kommunikation der Ferrocen-Einheit in Form einer Dipolwechselwirkung mit der Bandstruktur der Röhren erfolgt. Zur Verifizierung dieser Vermutung sind ebenfalls 3D Messungen für die Suspensionen von HipCO-Fc in DMF und THF durchgeführt worden (siehe **Abb. 9.2-16**, Kapitel **9.2.3**).

Aufgrund der unterschiedlichen Polaritäten der beiden Lösungsmittel ergeben sich entsprechend unterschiedlich starke Dipolwechselwirkungen des Ferrocens mit den SWCNT. Dies resultiert in dem Auftreten von abweichenden Fluoreszenzintensitäten für die jeweiligen Systeme. Für die HipCO-Fc-Suspension in THF (siehe **Abb. 9.2-16**, **rechts**) ergeben sich höhere Fluoreszenzintensitäten der SWCNT, insbesondere im langwelligeren Spektralbereich ab 1250 nm. Ausschlaggebend hierfür ist die geringere Polarität (ε_0 (20 °C) = 7,52) [45] von THF, welche letztendlich die elektronische Kommunikation des Ferrocens mit dem SWCNT reduziert, denn die ausgebildeten Partialladungen ($SWCNT^{-\delta}$-$Fc^{\delta+}$) werden durch unpolare Lösungsmittel weniger stark stabilisiert als dies durch den Solvatationseffekt von polaren Lösungsmitteln geschieht. Dementsprechend wird die Bandstruktur der SWCNT und somit auch deren Übergangswahrscheinlichkeiten weniger stark beeinflusst, wodurch die Emission weniger stark beeinträchtigt / verringert wird.

(n,m)	d(SWCNT) / nm	HipCO-Ph		HipCO-Fc	
		λ (Em) / nm	Int. / a.u.	λ (Em) / nm	Int. / a.u.
(8,3)	0,78	957	609	970	310
(10,2)	0,84	1046	1577	1065	2010
(8,4)	1,03	1108	4612	1115	5423
(12,1)	1,10	1177	5355	1185	5178
(8,7)	0,88	1255	6207	1270	4633
(9,7)	1,11	1322	3075	1327	1950
(10,6)	1,00	1377	2935	1376	2185

Tab. 6.3-4 *NIR-Emissionsbanden einer HipCO-Ph/SDBS- und HipCO-Fc/SDBS-Suspension in D_2O mit 715 nm Anregung.*

Im Gegensatz dazu ist DMF mit einer Polarität von ε_0 (20 °C) = 38,3 [45] ein deutlich polareres Lösungsmittel und fördert die Stabilität der ausgebildeten Partialladungen in Form einer Solvathülle, sodass eine stärkere elektronische Fc ↔ SWCNT Wechselwirkung gegeben ist, was schlussfolgernd in einer reduzierten Fluoreszenzintensität resultiert (siehe **Abb. 9.2-16**, **links**).

Es findet jedoch in keinem der drei Systeme HipCO-Fc/SDBS in D_2O, HipCO-Fc in DMF und THF bei der hier gewählten Anregungswellenlängen von 550 bis 800 nm für den 3D Scan ein Elektronentransfer vom Ferrocen zur Nanoröhre statt, da bei diesen Energien ausschließlich die SWCNT elektronisch angeregt werden. Der angestrebte photoinduzierte Elektronentransfer kann jedoch für dieses Hybridsystem nur aus einem angeregten Zustand des Elektronendonors, der Ferrocen-Einheit, heraus erfolgen, nicht aus der direkten Anregung der Kohlenstoffnanoröhren. Würde dies der Fall sein, so wäre die Emission bei einem PET nahezu vollständig gelöscht.

6.3.3 fs transiente Absorptionsspektroskopie

Für einen tieferen Einblick in die Prozesse des photoinduzierten Elektronentransfers und dessen Bestätigung in dem System HipCO-Fc, werden an dieser Stelle die erworbenen Ergebnisse der fs transiente Absorptionsspektroskopie vorgestellt und ausführlich diskutiert.

Das fs transiente Absorptionsspektrum von reinem Ferrocen, gelöst in Argon-gesättigtem DMF, ist in **Abb. 6.3-10** (**oben**) dargestellt.

Es weist ausschließlich im sichtbaren Spektralbereich eine Signatur des angeregten Ferrocens mit Maxima bei 445 nm und 530 nm auf. Die Abklingzeiten dieser Transienten müssen multiexponentiell gefittet werden und unterliegen einem Sauerstoffeinfluss wegen der Oxidation des Ferrocens von Fc zu Fc^+. Aufgrund der gewählten Anregungswellenlänge von 387 nm (200 nJ) erfolgt zuerst eine sehr schnelle Anregung in den elektronischen S_2-Zustand des Ferrocens. Die anschließende sehr rasche Relaxation in den elektronischen S_1-Zustand vollzieht sich innerhalb 0,45 ps ($\tau(S_2)$). Mit einer Abklingdynamik von 5,0 ps erfolgt eine Schwingungsrelaxation in den Schwingungsgrundzustand des elektronischen S_1-Zustands sowie die Reorganisation der Solvathülle dieses angeregten Zustandes. Bedingt durch den Schweratomeffekt des Eisenzentrums wird schließlich die Bildung eines Triplettzustandes beobachtet, die mit einem Intersystem Crossing (τ(ISC) = 60 ps (k (ISC) = 1,67 x 10^{10} s^{-1}) verbunden ist. Zuletzt erfolgt eine Deaktivierung des neugebildeten Triplett-Zustandes auf der Nanosekundenzeitskala binnen 3,6 ns ($\tau(T_1)$) bei Abwesenheit von Sauerstoff. In Gegenwart von Sauerstoff werden die zuvor aufgezeigten Zeiten um 50 % verringert. Die gefundenen Werte und beschriebenen photochemischen Prozesse von reinem Ferrocen stehen in einer sehr guten Näherung mit den in der Literatur beschriebenen Vorgängen und Zeiten.[143] Ausgehend von den eben beschriebenen photochemischen Prozessen für reines Ferrocen ist nun von großem Interesse, ob diese Vorgänge oder aber Abweichungen in Form eines möglichen photoinduzierten Elektronentransferprozesses für das System HipCO-Fc beobachtet werden können. In **Abb. 6.3-10 (Mitte** und **unten)** sind die fs transiente Absorptionsspektren von HipCO-Fc/SDBS in D_2O (λ_{Ex} = 387 nm / 200 nJ) im sichtbaren und NIR-Spektralbereich für verschiedene Verzögerungszeiten dargestellt. Aus diesen Spektren werden andere Signaturen und Transienten für das Hybridsystem klar ersichtlich, als es zuvor für reines Ferrocen oder kovalent-funktionalisierte Kohlenstoffnanoröhren HipCO-Ph (siehe **Abb. 6.2-10**) ersichtlich geworden ist. Im sichtbaren Spektralbereich treten neben den beiden bereits für Ferrocen bekannten Singulett- und Triplett-Banden bei 445 nm bzw. 530 nm weitere Maxima bei 480 nm und 627 nm in den Spektren der HipCO-Fc/SDBS-Suspension in D_2O auf. Diese können der Signatur eines gebildeten Ferrocenium-Kations zugeordnet werden.[80] Aufgrund der sehr geringen Signalintensitäten der Nanoröhren sind diese markanten Signaturen im sichtbaren Spektralbereich der fs transiente Absorptionsspektren von HipCO-Fc/SDBS in D_2O ersichtlich, weshalb die sonst nicht sichtbaren Banden des Ferrocenium-Kations in den Spektren hervortreten. Auch in den fs transiente Absorptionsspektren von HipCO-Fc in DMF (siehe **Abb. 9.2-17**, Kapitel **9.2.3**) sind die Signaturen des Ferrocenium-Kations zu finden, was einen Elektronentransfer vom Ferrocen zu den Nanoröhren nach Anregung des Ferrocens bestätigt.

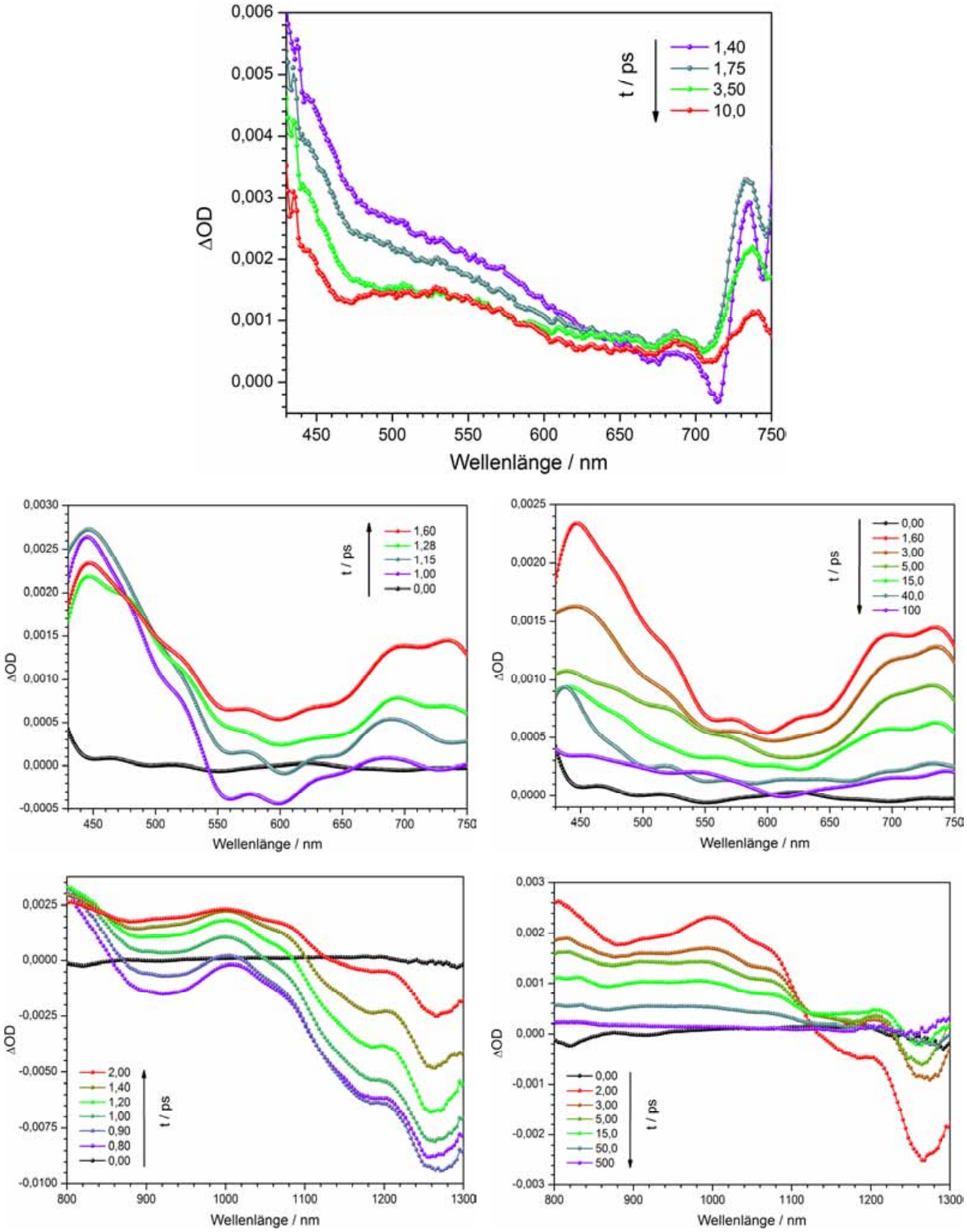


Abb. 6.3-10: *fs transiente Absorptionsspektren (λ_{Ex} = 387 nm, P = 200 nJ) von einer Lösung von Fc in DMF (oben) und einer HipCO-Fc/SDBS-Suspension in D_2O im Vis-Bereich (Mitte) und NIR (unten).*

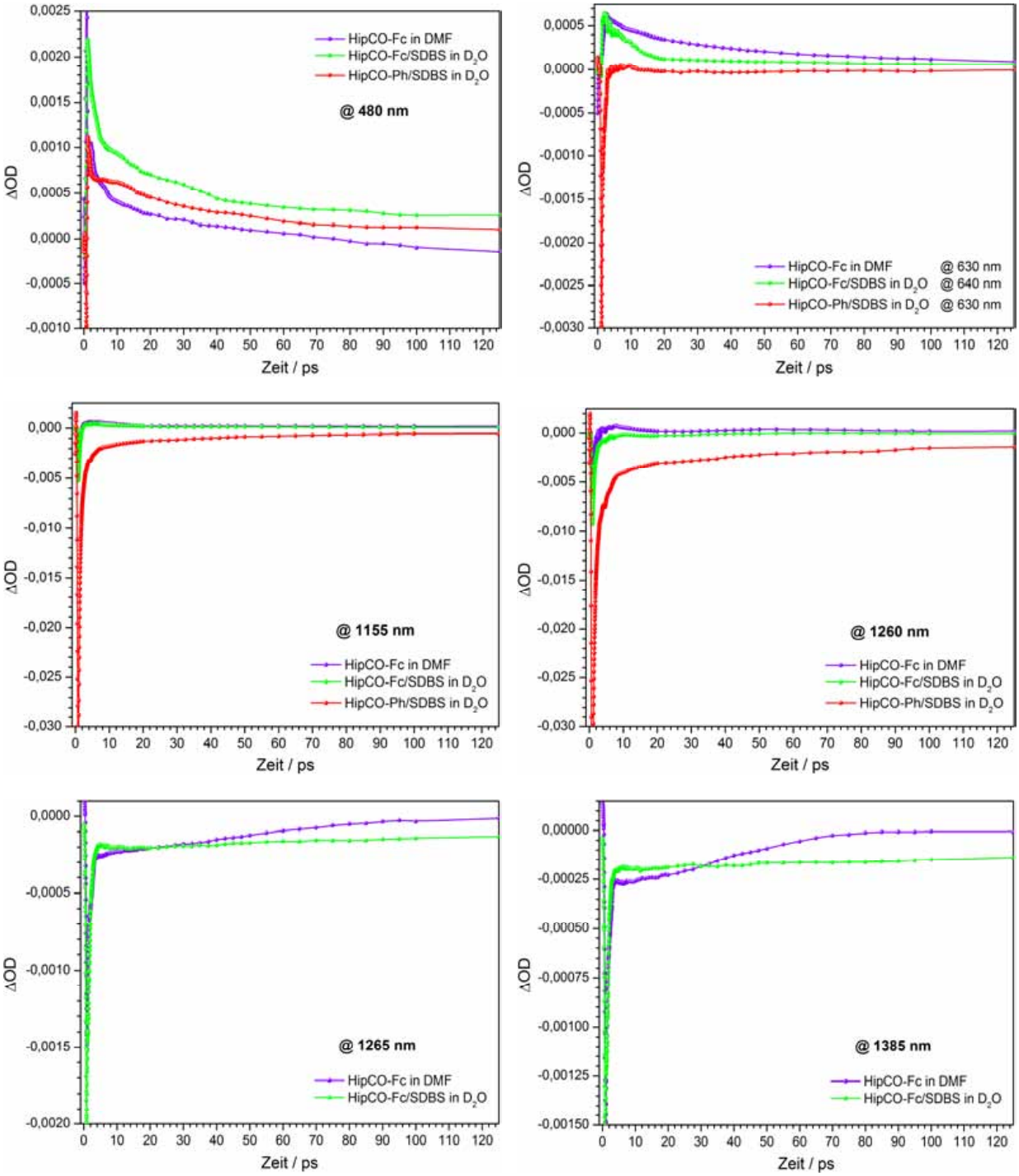


Abb. 6.3-11: *Vergleich der Kinetiken einer HipCO-Ph/SDBS- und HipCO-Fc/SDBS-Suspension in D_2O und DMF für verschiedene Wellenlängen mit λ_{Ex} = 387 nm (oben und Mitte) und mit λ_{Ex} = 775 nm (unten).*

	λ / nm	(n,m)	d_{SWCNT} / nm	τ(1) / ps	τ(2) / ps	τ(3) / ps	τ(4) / ps	τ(5) / ps	χ^2
HipCO-Fc/SDBS in D_2O	480	(Fc^+)	---	---	1,88	---	18,0	---	0,97
	627	(Fc^+)	---	---	2,65	---	25,1	82,3	0,91
	1155	(12,1)	1,00	0,44	---	---	21,93	---	0,94
	1260	(8,7)	1,03	0,52	2,02	---	51,50	---	0,94
	1385	(9,8)	1,17	0,47	---	6,46	---	70,00	0,93
	λ / nm	(n,m)	d_{SWCNT} / nm	τ(1) / ps	τ(2) / ps	τ(3) / ps	τ(4) / ps	τ(5) / ps	χ^2
HipCO-Fc in DMF	480	(Fc^+)	---	---	2,68	---	---	132,0	0,92
	640	(Fc^+)	---	---	---	---	29,4	145,8	0,91
	1160	(12,1)	1,00	0,62	---	---	21,29	---	0,94
	1260	(8,7)	1,03	0,72	---	---	25,80	---	0,90
	1385	(9,8)	1,17	0,31	0,99	---	---	---	0,92

Tab. 6.3-5 *Abklingzeiten (λ_{Ex} = 387 nm, P = 200 nJ) einer HipCO-Fc/SDBS-Suspension in D_2O (oben) und DMF (unten).*

	λ / nm	(n,m)	d_{SWCNT} / nm	τ(1) / ps	τ(2) / ps	χ^2
SDBS/D_2O	1160	(12,1)	1,00	0,87	105,6	0,96
	1265	(8,7)	1,03	0,95	97,80	0,93
	1385	(9,8)	1,17	0,94	68,70	0,93
DMF	1160	(12,1)	1,00	1,03	149,4	0,93
	1265	(8,7)	1,03	1,08	120,7	0,91
	1385	(9,8)	1,17	1,18	48,40	0,91

Tab. 6.3-6 *Abklingzeiten (λ_{Ex} = 775 nm, P = 200 nJ) einer HipCO-Fc/SDBS-Suspension in D_2O (oben) und DMF (unten).*

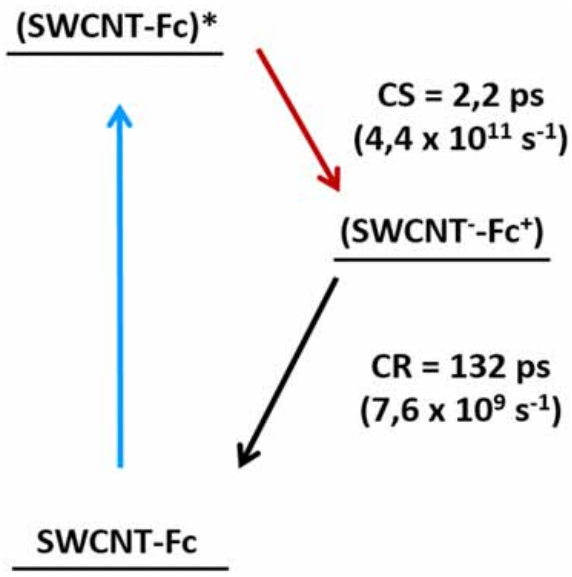


Abb. 6.3-12: *Schematisches Energiediagramm des Systems HipCO-Fc in DMF.*

Die zeitliche Entwicklung der fs transiente Absorptionsspektren im sichtbaren Spektralbereich zeigt, dass sich in beiden Lösungsmitteln die Signatur der Transienten erst nach ca. 1,8 ps vollständig ausgebildet haben und sich daran multiexponentielle Abklingdynamiken anschließen, die jedoch lösungsmittel- und damit polaritätsabhängig sind. Eine Betrachtung des spektralen NIR-Bereiches, in dem ausschließlich die Signaturen der erzeugten S_1-Exzitonen der Kohlenstoffnanoröhren auftreten, liefert ein analoges Ergebnis zu den Beobachtungen im Vis-Bereich. Nach 1,8 ps sind die Charakteristika vollständig ausgebildet und ebenfalls eine multiexponentielle Abklingdynamik setzt ein. Die graphischen Darstellungen der Kinetiken (siehe **Abb. 6.3-11**) für verschiedene Transienten mit λ_{Ex} = 387 nm (P = 200 nJ) (**oben** und **Mitte**) und λ_{Ex} = 775 nm (P = 200 nJ) (**unten**) sowie die zugehörigen erhaltenen Zahlenwerte aus der Analyse dieser Dynamik sind in **Tab. 6.3-5** und **Tab. 6.3-6** dargestellt.

Die multiexponentiellen Abklingdynamiken beinhalten neben den sehr schnellen SWCNT-bekannten S_{22}-Exzitonenrelaxation auch die Ladungstrennung (CS), die ebenfalls auf der kurzen Pikosekundenzeitskala (τ = 2,2 ps, k_{CS} = 4,4 x 10^{11} s^{-1}) erfolgt. Daran schließt sich die Ladungsrekombination (CR) an, welche für das System HipCO-Fc/SDBS in D_2O 82 ps (k_{CS} = 1,2 x 10^{10} s^{-1}) und polaritätsbedingt für HipCO-Fc in DMF 132 ps (k_{CS} = 7,6 x 10^9 s^{-1}) beträgt. Für den NIR-Bereich mit den charakteristischen S_{11}-Exzitonen der SWCNT ist aufgrund des Elektronentransfers eine stark verminderte Lebenszeit (22 - 25 ps) und somit rasche Relaxation dieser Exzitonen durch Rekombination oder Deaktivierung durch die zusätzlich induzierten Ladungsträger zu beobachten.

Wird für die beiden Systeme HipCO-Fc eine Anregung von 775 nm gewählt, so fällt auf, dass diese transiente Absorptionsspektren im sichtbaren Spektralbereich keine Signaturen des Ferrocen-Kations aufweisen und die Transienten im NIR der S_{11}-Exzitonen der SWCNT (siehe spektroskopischer Anhang, **Abb. 9.2-19**) erheblich längere Relaxationszeiten aufweisen mit z.T. 120 ps (siehe **Tab. 6.3-6**), als sie es für 387 nm Anregung zeigen. Dies bestätigt das vorgeschlagene schematische Energiediagramm in **Abb. 6.3-12**, dass der photo-induzierte Elektronentransfer aus einem angeregten Zustand des Elektronendonors (Ferrocen) heraus stattfindet und anschließend das Elektron auf den Akzeptor (HipCO-SWCNT) im elektronischen Grundzustand übertragen wird. Eine Bestätigung dieser Beobachtungen ist zusätzlich durch die Messungen der stationären Absorption und NIR-Emission (siehe Unterkapitel **6.3.2.3** und **6.3.2.4**) gegeben.

6.3.4 Spektroelektrochemie

Ergänzend zu den bisherigen erfolgten mikroskopischen, spektroskopischen und zeitaufgelösten Betrachtungen und Diskussionen der Ergebnisse des kovalent funktionalisierten Kohlenstoffnanoröhrenhybridsystems HipCO-Fc, werden in den folgenden zwei Unterkapiteln die elektronischen Eigenschaften dieses Systems mit Hilfe von spektroelektrochemischen Techniken tiefergehend untersucht.

6.3.4.1 UV/Vis-NIR-Absorption-Spektroelektrochemie

Auf den folgenden Seiten dieser Dissertation werden die Einflüsse der kovalent verknüpften Ferrocen-Einheit auf die elektronische Struktur der einwandigen HipCO-Kohlenstoffnanoröhren mittels UV/Vis-NIR-Absorption-Spektroelektrochemie untersucht und diskutiert. Für die Charakterisierung werden die Systeme HipCO-Fc/SDBS in D_2O und in DMF herangezogen, die nach der in **Kapitel 5.3.1** beschriebenen Methode für die Messungen präpariert worden sind.

In **Abb. 6.3-13** sind die 2D Projektionen der UV/Vis-NIR-Absorption-Spektroelektrochemie-Messung über 3 Zyklen von HipCO-Fc/SDBS in D_2O mit NaCl (0,05 M) zwischen +0,4 und -0,8 V vs. Ag-Draht dargestellt. Ergänzend dazu sind im spektroskopischen Anhang in **Abb. 9.2-20** die Potentialabhängigkeiten von ausgewählten Absorptionsbanden über diese 3 Zyklen aufgezeigt.

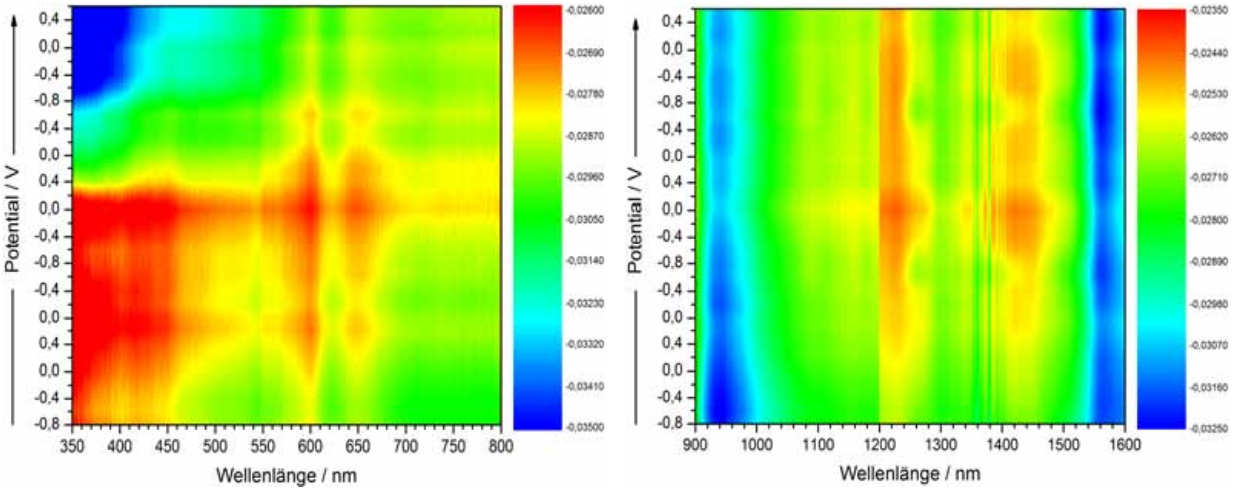


Abb. 6.3-13: *2D Projektionen der UV/Vis-NIR-Absorption-Spektroelektrochemie-Messung des Systems HipCO-Fc/SDBS in D_2O mit NaCl (0,05 M) mit Vergrößerung des Vis-Bereiches (links) und NIR (rechts) über 3 Zyklen zwischen +0,4 und -0,8 V vs. Ag-Draht.*

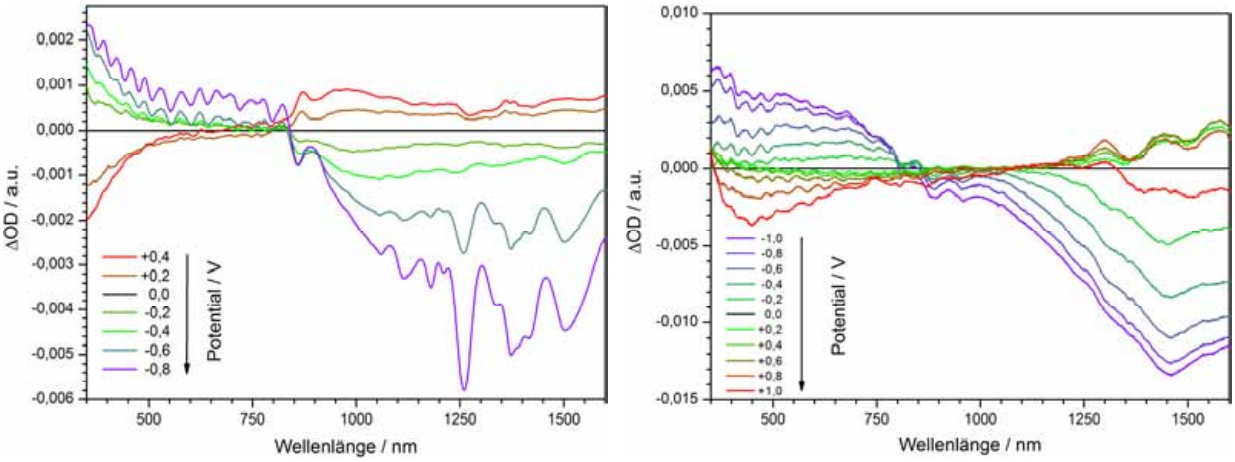


Abb. 6.3-14: *Differentielle Spektren der UV/Vis-NIR-Absorption-Spektroelektrochemie-Messungen von HipCO-Fc/SDBS in D_2O mit NaCl (0,05 M) (links) und in DMF mit $N(tBu)_4PF_6$ (0,05 M) (rechts) mit zunehmenden reduktiven Potentialen vs. Ag-Draht.*

An Hand der 2D Projektionen und dem Graphen der Absorptionsänderung gegen das angelegte Potential werden sowohl im sichtbaren als auch im NIR-Spektralbereich verschiedene miteinander korrelierende Begebenheiten in Hinsicht auf einen Elektronentransfer vom Ferrocen hin zu den Kohlenstoffnanoröhren ersichtlich. Zum einen ist festzustellen, dass die Absorptionsbanden bei 601 und 652 nm jeweils ein Maximum in der Absorbanz bei einem angelegten Potential von 0 V aufzeigen und unter reduktiven Bedingungen (-0,6 V) eine Abnahme der Absorbanz erfolgt. Diese Banden können somit dem gebildeten Ferrocenium-Kation zugeordnet werden, welches literaturbekannt bei +0,6 V in wässrigen Lösungen vs. Silberdraht ein entsprechendes Redoxpotential und Bandensignatur besitzt.[144],[143] Zum anderen lässt sich im NIR-Bereich der Absorptionsspektren ein Zusammenhang zwischen den Änderungen des Absorptionsvermögens der SWCNT gegenüber den Änderungen der Ferrocenium-Kationbanden beobachten. So tritt z.B. bei einem angelegten Potential von 0,0 V und +0,4 V Maxima der SWCNT-Banden bei 1215 und 1423 nm in der Absorbanz auf. Dieser Effekt kann damit erklärt werden, dass die photochemisch induzierte Ladung durch die elektrochemische p-Dotierung (elektrochemische Oxidation) von der Nanoröhre entzogen wird und somit die Übergangswahrscheinlichkeiten für die SWCNT wieder erhöht werden. Für die Absorbanz der Röhren erfolgt hingegen unter reduktiven Bedingungen aufgrund der partiell stattfindenden Einführung weiterer Ladungsträger eine Abnahme.

Im Detail betrachtet sind in **Abb. 6.3-14** die Änderungen der Absorbanzen innerhalb eines Redoxzykluses für die Systeme HipCO-Fc/SDBS in D_2O (**links**) und HipCO-Fc in DMF (**rechts**) dargestellt. Daraus werden die eben beschriebenen Effekte deutlich ersichtlich. Hinzuzufügen ist, dass bedingt durch das Lösungsmittel das Potentialfenster des Systems HipCO-Fc/SDBS in D_2O mit +0,4 V relativ begrenzt für den elektrochemischen Oxidationsvorgang ist und daher die Änderungen nicht so stark auftreten wie es für HipCO-Fc in DMF der Fall ist. Hier kann ein Oxidationspotential von bis zu +1,0 V an der Arbeitselektrode angelegt werden. Dadurch ist es möglich die höchste Absorbanz für die Röhren bei +0,6 V zu erhalten, was exakt dem Redoxpotential des Ferrocenium-Kations entspricht. Wird das Oxidationspotential weiter erhöht, erfolgt erneut eine Abnahme der Absorbanz aufgrund der im **Kapitel 3.2.1** beschriebenen elektrochemischen p-Dotierung.

6.3.4.2 NIR-Emission-Spektroelektrochemie

Für die Bestätigung der erhaltenen Ergebnisse der UV/Vis-NIR-Absorption-Spektroelektrochemie-Messungen sind ebenfalls verschiedenste NIR-Emission-Spektroelektrochemie-Messungen für das System HipCO-Fc/SDBS in D_2O mit NaCl (0,05 M) durchgeführt worden. Die Probe wurde dafür nach der in **Kapitel 5.3.1** beschriebenen Methode präpariert. Aufgrund der zu geringen Emissionsintensitäten der HipCO-Fc-Probe in DMF konnte diese nicht in die Betrachtung mit einbezogen werden.

In **Abb. 6.3-15** sind die 3D Projektion (**links**) und die 2D Projektion (**rechts**) der NIR-Emission-Spektroelektrochemie-Messung mit Laseranregung (λ_{Ex} = 532 nm) über 2 Zyklen zwischen +0,4 und -0,8 V vs. Ag-Draht dargestellt. Ergänzend dazu sind in **Abb. 6.3-16** die Änderungen der Fluoreszenzintensitäten innerhalb eines Redoxzykluses mit Laseranregung (λ_{Ex} = 532 nm) und im spektroskopischen Anhang in **Abb. 9.2-21** die Potentialabhängigkeiten von ausgewählten Fluoreszenzbanden aufgezeigt.

Aus all diesen unterschiedlich dargestellten NIR-Emissionsspektren ist analog zu den UV/Vis-NIR-Absorption-Spektroelektrochemie-Messungen folgendes ablesbar: Für das Anlegen eines reduktiven Potentials (< 0,0 V) vs. Ag-Draht ist eine z.T. starke Abnahme der NIR-Fluoreszenzintensitäten aller halbleitenden SWCNT-Typen zu beobachten, mit einem Maximum der Intensitätsänderung bei -0,8 V. Dies bedeutet, dass zusätzliche Ladungsträger (Elektronen) durch die elektrochemische n-Dotierung auf die Röhren übertragen werden, wodurch die Übergangswahrscheinlichkeiten für die S_{11}-Übergänge der halbleitenden Kohlenstoffnanoröhren weiter vermindert werden und damit die Fluoreszenzintensitäten abnehmen. Hingegen wird ein umgekehrtes Verhalten der NIR-Fluoreszenzintensitäten der halbleitenden Nanoröhren für das Anlegen eines oxidativen Potentials (> 0,0 V) vs. Ag-Draht ersichtlich. Hierbei steigt die Fluoreszenzintensität mit Zunahme des angelegten oxidativen Potentials an. Die Ursache dafür ist auf die elektrochemische Oxidation des Ferrocens zurückzuführen und damit verbunden die Verminderung der durch Ferrocen erhöhten Ladungsdichte im π-System der Röhren. Schließlich werden somit auch die Übergangswahrscheinlichkeiten der elektronischen Übergänge der Nanoröhren erhöht. Eine Besonderheit stellen die drei 2D Projektionen in **Abb. 6.3-17** dar. Diese resultieren aus den 3D-NIR-Emission-Spektroelektrochemie-Messungen von einer HipCO-Fc/SDBS-Suspension in D_2O mit NaCl (0,05 M) unter unterschiedlichen Bedingungen, potentialfrei (**oben**), -0,8 V (**links**) und +0,4 V (**rechts**). Sie unterstreichen nochmals die zuvor beschriebenen Beobachtungen, diesmal jedoch über einen breiteren Anregungsbereich und für viele halbleitende SWCNT-Typen.

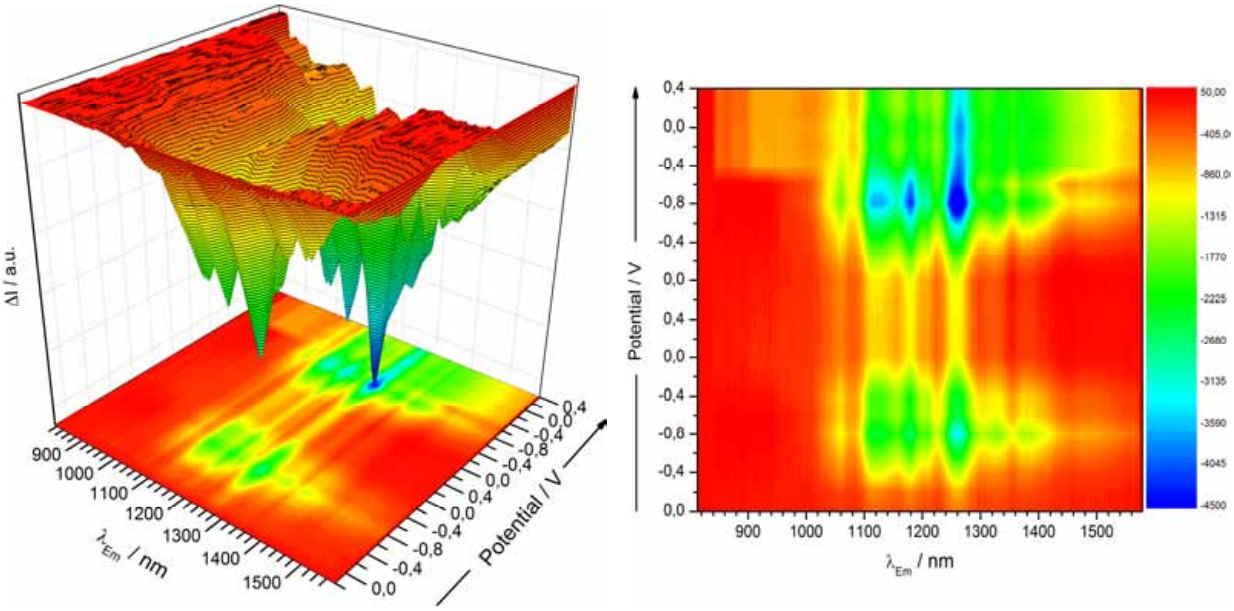


Abb. 6.3-15: *Differentielle Spektren der NIR-Emission-Spektroelektrochemie-Messung (λ_{Ex} = 532 nm) des Systems HipCO-Fc/SDBS in D_2O mit NaCl (0,05 M) als 3D Darstellung (links) und 2D Projektion (rechts) über 2 Zyklen zwischen +0,4 und -0,8 V vs. Ag-Draht.*

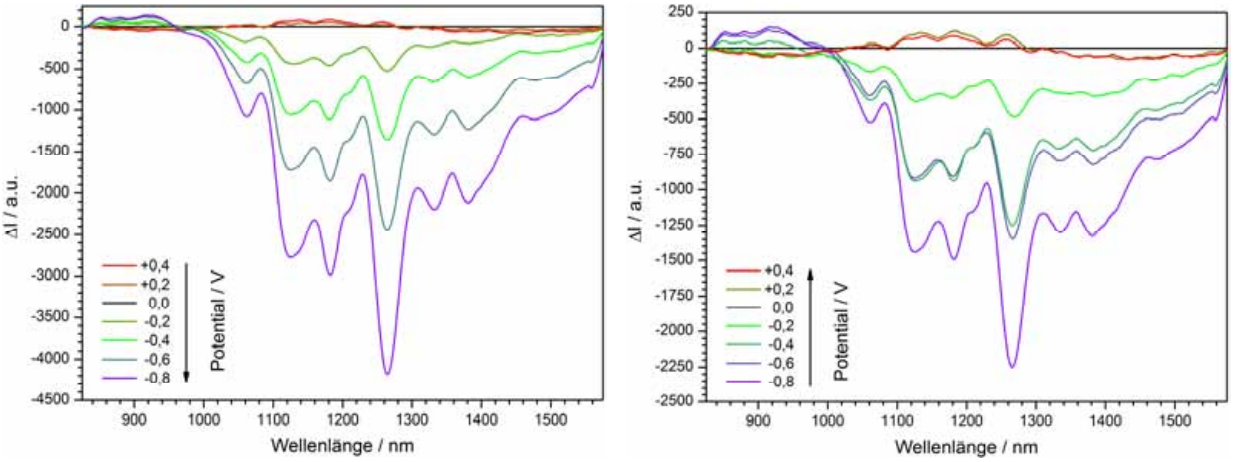


Abb. 6.3-16: *Differentielle Spektren der NIR-Emission-Spektroelektrochemie-Messung (λ_{Ex} = 532 nm) des Systems HipCO-Fc/SDBS in D_2O mit NaCl (0,05 M) mit zunehmenden reduktiven Potentialen (links) und zunehmenden oxidativen Potentialen (rechts) vs. Ag-Draht.*

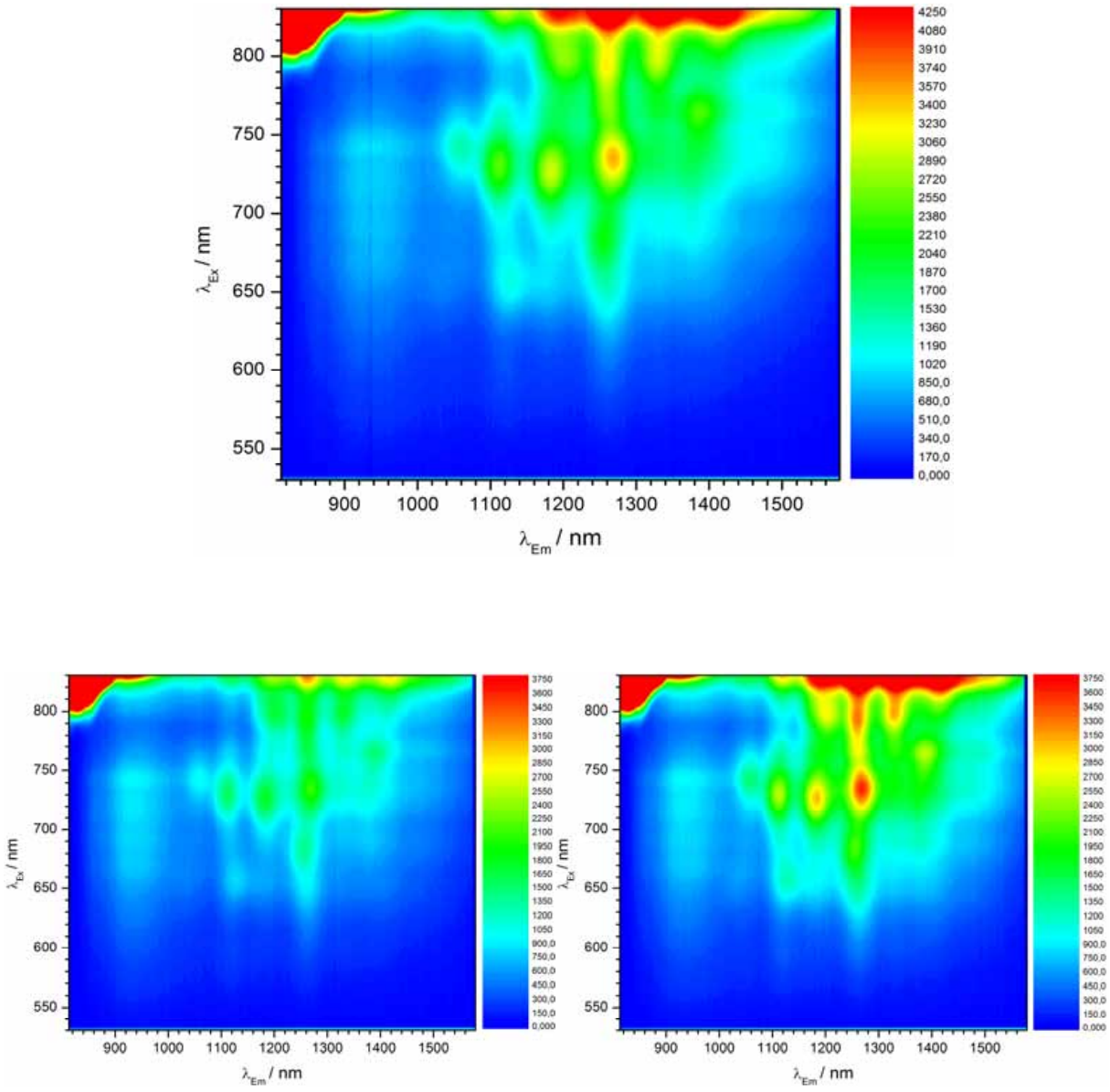


Abb. 6.3-17: *2D Projektionen der 3D-NIR-Emission-Spektroelektrochemie-Messungen des Systems HipCO-Fc/SDBS in D_2O mit NaCl (0,05 M) ohne angelegtes Potential (oben), mit -0,8 V (links) und +0,4 V (rechts) vs. Ag-Draht.*

6.4 Das Nanohybridsystem: HipCO-Diethylglykol-Diphenylanilin/Ferrocen

Für die Untersuchung des photoinduzierten Elektronentransfers wurden in Abhängigkeit vom Abstand der photoaktiven Einheit relativ zur SWCNT-Oberfläche im Arbeitskreis von Professor *Prato* die kovalent funktionalisierten Hybridsysteme HipCO-Diethylglykol-Diphenylanilin (HipCO-Linker-DPA) und HipCO-Diethylglykol-Ferrocen (HipCO-Linker-Fc) synthetisiert (siehe **Abb. 6.4-1**). HipCO-Linker-Ph dient dabei als Referenzsystem in Bezug auf die Bestätigung eines möglichen photoinduzierten Elektronentransfers von der Ferrocen-Einheit hin zur Kohlenstoffnanoröhre in dem System HipCO-Linker-Fc.

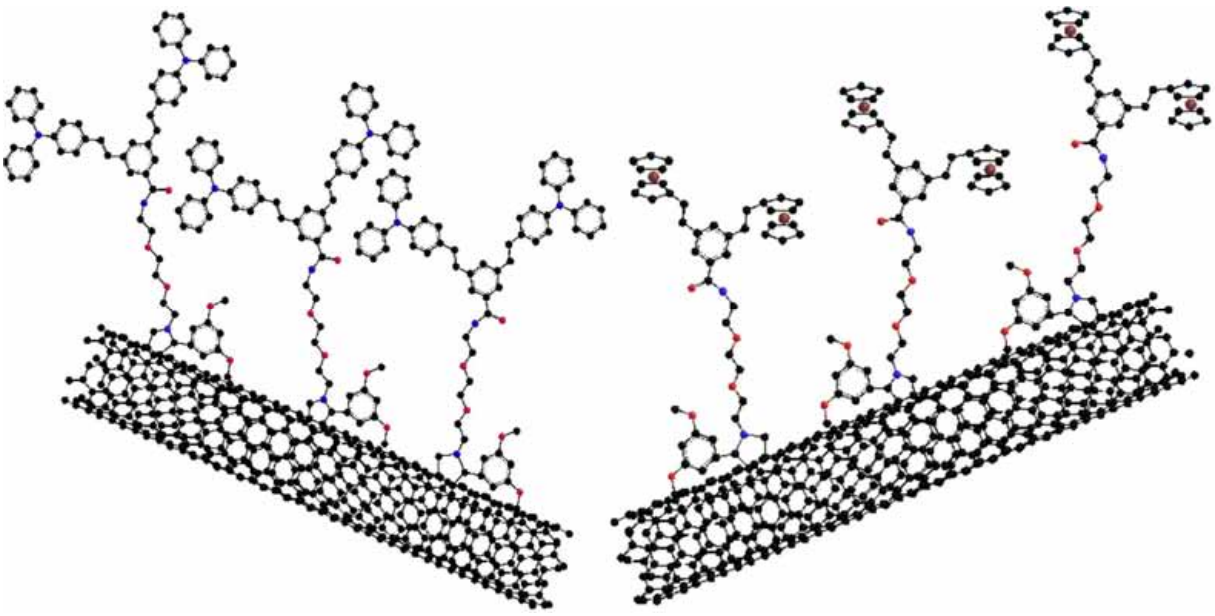


Abb. 6.4-1: *Schematische Darstellung der kovalent funktionalisierten Hybridsysteme SWCNT-Diethylglykol-Diphenylanilin (HipCO-Linker-DPA) (links) und SWCNT-Diethylglykol-Ferrocen (HipCO-Linker-Fc) (rechts).*

Als Ausgangsmaterial für die Darstellung der kovalent funktionalisierten Hybridsysteme mit einer Diethylglykol-Kette als Linker zwischen den neuen Gruppen (Diphenylanilin / Ferrocen) und der SWCNT-Oberfläche wird der zuvor angesprochene Kohlenstoffhybrid HipCO-1,3-Dimethoxy-phenyl (HipCO-Ph) verwendet. Anschließend wird über eine Kupplungsreaktion mit den Kupplungsreagenzien HOBt / EDCxHCl eine Amid-Bindung zwischen HipCO-Ph und der neueinzuführenden Einheit erzeugt (siehe **Abb. 6.4-2**).

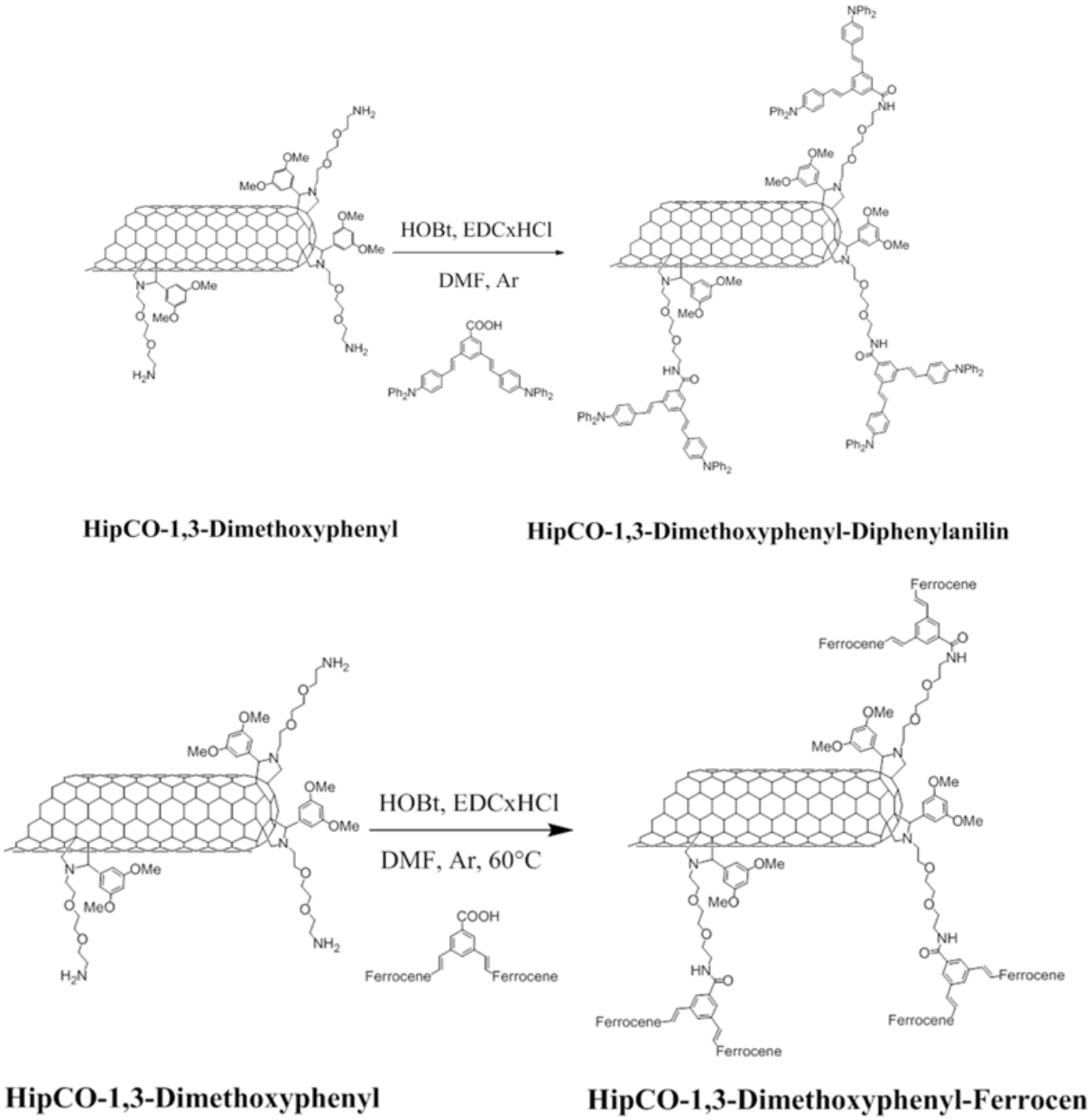


Abb. 6.4-2: *Schematische Darstellung der Synthese von HipCO-1,3-Dimethoxyphenyl-Diphenylanilin (HipCO-Linker-DPA) (oben) und HipCO-1,3-Dimethoxyphenyl-Ferrocen (HipCO-Linker-Fc) (unten).*

Der Grad der Funktionalisierung wurde mittels thermogravimetrischer Analyse bestimmt und beträgt für HipCO-Linker-DPA 19 % bzw. für HipCO-Linker-Fc 20 %.

6.4.1 Stationäre Spektroskopie

Für die spektroskopischen Methoden werden die beiden zu charakterisierenden Kohlenstoffnanoröhrenhybride analog zu den vorherigen Systemen mit Hilfe von SDBS in D_2O als Lösungsmittel suspendiert.

6.4.1.1 FT-Raman Spektroskopie

Bezugnehmend auf die Ergebnisse der TGA-Messungen ist der Grad der Funktionalisierungen in den Systemen HipCO-Ph (21 %), HipCO-Linker-DPA (19 %) und HipCO-Linker-Fc (20 %) annähernd gleich. Die Ramanspektroskopie zeigt jedoch eine deutlich geringere Intensität der D-Bande für die Kohlenstoffnanohybride HipCO-Linker-DPA und HipCO-Linker-Fc gegenüber HipCO-Ph. Vergleichend dazu sind die Raman-Feststoffspektren in **Abb. 6.4-3** (**links**) und die Werte aus **Tab. 6.4-1** aufgeführt. Eine detaillierte Darstellung der RBM- und HEM-Region der Feststoffe ist im spektroskopischen Anhang im **Kapitel 9.2.4** in **Abb. 9.2-22** aufgezeigt.

Diese auftretende Diskrepanz kann trotz der Gegenwart von SDBS auf eine etwas schlechtere Entbündelung der Proben aufgrund der kovalent funktionalisierten flexiblen Gruppen zurückgeführt werden. Damit verbunden ist eine Reduktion der Anzahl an zusätzlichen Defekten durch die Präparation. In Bündeln ist somit eine Induktion von Defektstellen nicht so stark gegeben, wie es für isolierte Röhren, oder kleine Bündel möglich ist.

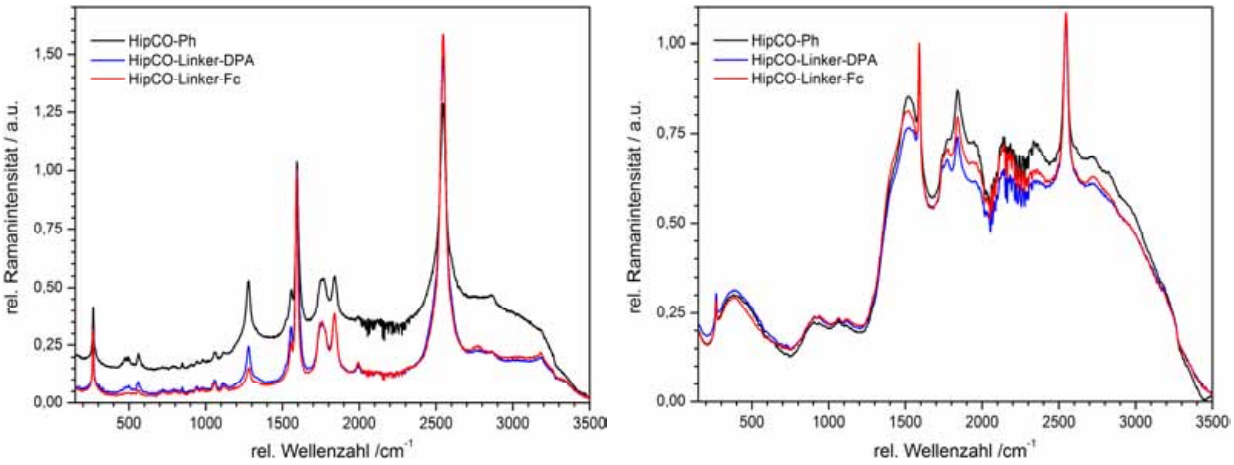


Abb. 6.4-3: *Normierte FT-Ramanspektren (λ_{Ex} = 1064 nm) von HipCO-Ph-, HipCO-Linker-DPA- und HipCO-Linker-Fc-Feststoff (links) und als SDBS-Suspension in D_2O (rechts).*

Probe	$\tilde{\nu}$ (RBM) / cm^{-1}	d_{SWCNT} / nm	(n,m) [117]	$\tilde{\nu}$ (D) / cm^{-1}	$\tilde{\nu}$ (BWF/G^+) / cm^{-1}	D:G^+
HipCO-Linker-DPA	267	0,88	(10,2)			
	278	0,84	(7,5)	1278	1555	1:6
	308	0,76	(6,5)		1593	(0,167)
	329	0,71	(6,4)			
HipCO-Linker-Fc	266	0,88	(10,2)			
	278	0,84	(7,5)	1280	1557	1:7,2
	310	0,76	(6,5)		1591	(0,139)
	330	0,71	(6,4)			

Tab. 6.4-1 *Feststoff-Ramandaten (λ_{Ex} = 1064 nm) von reinen HipCO-Linker-DPA (oben) und HipCO-Linker-Fc (unten).*

In den Ramanspektren der HipCO-Linker-DPA- und HipCO-Suspensionen (siehe **Abb. 6.4-3, rechts**) tritt eine Fluoreszenz der Proben auf. Jedoch sind diese Fluoreszenzintensitäten geringer als es für HipCO-Ph zu beobachten ist. Diese Intensitätsunterschiede sind auf die schlechtere Entbündelung der Hybride trotz der Gegenwart von SDBS zurückzuführen.

Die Betrachtung der Lage der Ramanbanden zueinander zeigt Unterschiede zwischen den Feststoffspektren und der Suspensionen auf. So tritt eine kleine Verschiebung der G^+-Bande von 2 cm^{-1} zu kleinen Wellenzahlen im System HipCO-Linker-Fc auf. Hingegen im Ramanspektrum der HipCO-Linker-Fc-Suspension ist diese Verschiebung nicht beobachtbar. Ebenso ist die Struktur der Ramanbanden der Ferrocen-Feststoff-Probe schmaler im Vergleich zum Referenzsystem. Dementsprechend deuten die Verschiebung und die veränderte Bandenform auf eine Wechselwirkung des Ferrocens mit dem π-System der Kohlenstoffnanoröhre im Feststoff hin.

Dies gilt jedoch nicht für die Suspension. Hierbei werden keine Veränderungen in dem Ramanspektrum der HipCO-Linker-Fc/SDBS- und HipCO-Linker-DPA/SDBS-Suspension in D_2O gegenüber ersichtlich.

Ursache hierfür ist der verwendete Stabilisator SDBS, welches wie bereits zuvor erwähnt in der Suspension eine einhüllende Mizelle um die Nanoröhre bildet. Dadurch wird jedoch die elektronische Wechselwirkung mit der Ferrocen-Einheit aufgrund der Länge der Diethylglykol-Kette verhindert. Die Präsenz von Fluoreszenz der Probe ist ebenfalls ein Hinweis für diesen Effekt.

6.4.1.2 UV/Vis-NIR-Absorptionsspektroskopie

Für die Bestätigung der mit Ramanspektroskopie erhaltenen Ergebnisse wird die Betrachtung der Absorptionsspektren der HipCO-Linker-DPA/SDBS- und HipCO-Linker-Fc/SDBS-Suspensionen in D_2O herangezogen.

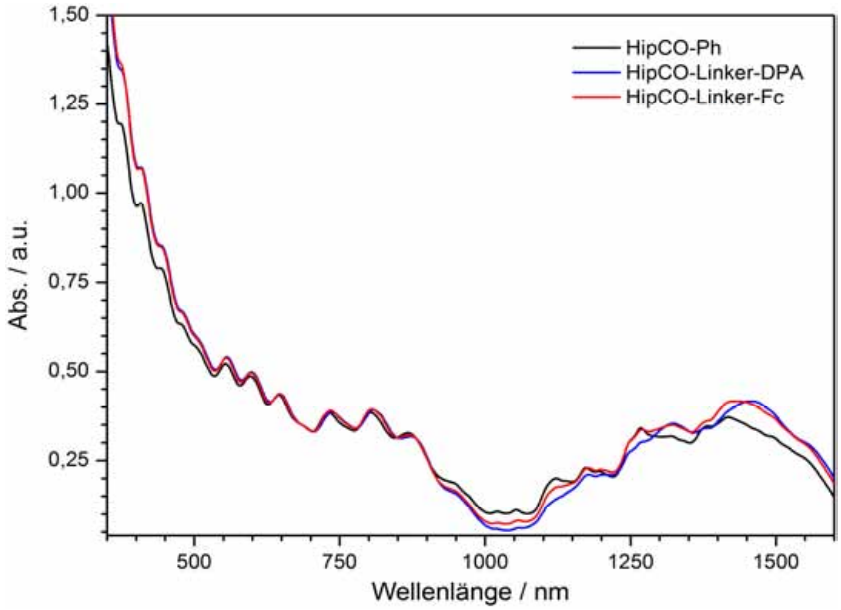


Abb. 6.4-4: *UV/Vis-NIR-Absorptionsspektren einer HipCO-Ph/SDBS-, HipCO-Linker-DPA/SDBS- und einer HipCO-Linker-Fc/SDBS-Suspension in D_2O.*

Aus den UV/Vis-NIR-Absorptionsspektren (siehe **Abb. 6.4-4**) wird eine deutlich breitere Bandenform für die Systeme HipCO-Linker-DPA/SDBS und HipCO-Linker-Fc/SDBS in D_2O ersichtlich. Zudem tritt für beide Suspensionen eine relative Verschiebung der Absorptionsmaxima gegenüber der HipCO-Ph/SDBS-Suspension in D_2O auf. Für einen besseren Vergleich sind im spektroskopischen Anhang (**Kapitel 9.2.4**) in **Abb. 9.2-23** die Vergrößerungen des UV/Vis-Bereiches (**links**) und des NIR-Bereiches (**rechts**) dargestellt.

Demnach lassen sich die so erhaltenen Beobachtungen, analog zu den Ramanmessungen, einer schlechteren Entbündelung der Linker-basierenden Suspensionen zuschreiben.

Der abschirmende Effekt der Kohlenstoffnanoröhre durch die Mizellstruktur des SDBS gegenüber dem Ferrocen zeigt sich auch in dem Absorptionsspektrum aufgrund des nicht Vorhandenseins einer bathochromen Verschiebung der Absorptionsbanden von HipCO-Linker-Fc in Bezug auf die beiden Referenzsysteme HipCO-Ph und HipCO-Linker-DPA. Dieser Effekt der bathochromen Verschiebung ist jedoch zu erwarten, wenn eine elektronische Wechselwirkung der Ferrocen-Einheit mit dem π-System der Kohlenstoffnanoröhre stattfindet. Vergleichend dazu soll das Absorptionsspektrum in **Abb. 6.3-8** des Systems HipCO-Fc aus dem Kapitel **6.3.2.3** erwähnt werden.

6.4.1.3 NIR-Fluoreszenzspektroskopie

Die bereits angesprochene schlechtere Entbündelung der Proben HipCO-Linker-DPA/SDBS und HipCO-Linker-Fc/SDBS in D_2O spiegelt sich ebenfalls im NIR-Emissionsverhalten wider (siehe **Abb. 6.4-5**). Hierbei sind die Fluoreszenzintensitäten der beiden Linker-funktionalisierten Hybriden deutlich geringer, als es für das kovalent funktionalisierte System HipCO-Ph/SDBS in D_2O zu beobachten ist. Im System HipCO-Linker-DPA/SDBS in D_2O ist die Intensität über 50 % geringer als im Vergleich zu HipCO-Ph/SDBS und für HipCO-Linker-Fc/SDBS in D_2O um 35 %.

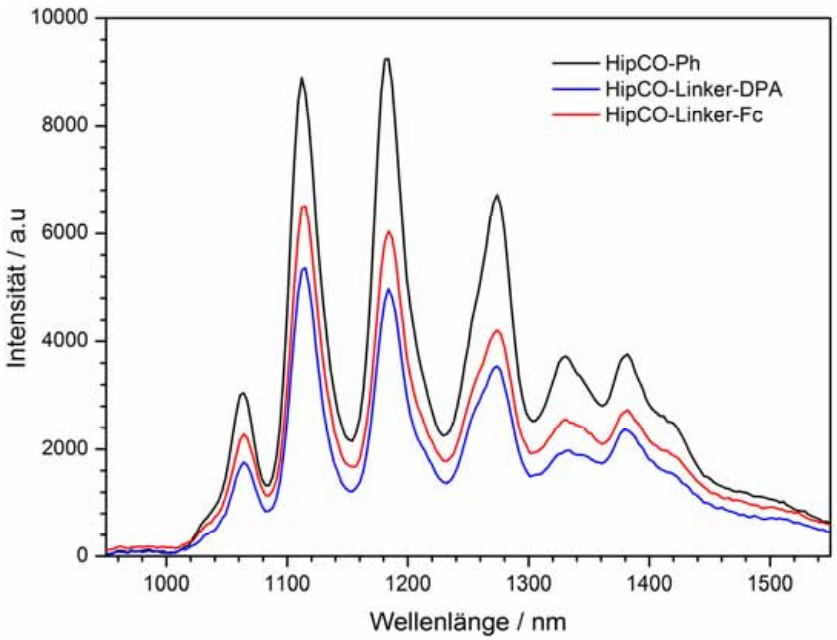


Abb. 6.4-5: *NIR-Emissionspektren einer HipCO-Ph/SDBS-, HipCO-Linker-DPA/SDBS- und HipCO-Linker-Fc/SDBS-Suspension in D_2O mit 715 nm Anregungswellenlänge.*

(n,m)	d_{SWCNT} / nm	HipCO-Linker-DPA		HipCO-Linker-Fc	
		λ (Em) / nm	Int. / a.u.	λ (Em) / nm	Int. / a.u.
(10,2)	0,84	1064	1759	1064	2284
(9,4)	0,92	1113	5365	1113	6504
(8,6)	0,97	1184	4975	1184	6042
(8,7)	1,03	1274	3540	1274	4208
(9,7)	1,10	1331	1973	1331	2555
(11,4)	1,07	1382	2358	1382	2730
(9,8)	1,17	1415	1567	1415	1973

Tab. 6.4-2 *Daten der NIR-Emissionspektren der HipCO-Linker-DPA/SDBS- und HipCO-Linker-Fc/SDBS-Suspension in D_2O bei 715 nm Anregung.*

Im **Kapitel 9.2.4** des spektroskopischen Anhangs sind **oben** in **Abb. 9.2-24** die 2D Projektionen mit der (n,m) Zuordnungen der HipCO-Linker-DPA/SDBS- und HipCO-Linker-Fc/SDBS-Suspension in D_2O **(unten)** abgebildet.

Analog zur Absorption sind auch die Bandenprofile der NIR-Emission verbreitert, was wieder die schlechtere Entbündelung der Suspensionen der Linker-Hybride bestätigt. Eine Verschiebung der Emissionsmaxima der Referenzsysteme und der HipCO-Linker-Fc-Probe zueinander ist jedoch nicht zu beobachten (siehe **Tab. 6.4-2**). Dies unterstützt zusätzlich die bereits getroffene Aussage, dass die Ferrocen-Einheit keine elektronische Kommunikation mit dem π-System der Kohlenstoffnanoröhre eingeht, da diese durch das umgebende SDBS von der photoaktiven Gruppe isoliert wird.

Abschließend ist zu sagen, dass aufgrund der Länge des verwendeten Linkers der Abstand zur Nanoröhrenoberfläche zu groß ist und dass der verwendete Stabilisator SDBS durch die ausgebildet Mizellstruktur in der Suspension die Kohlenstoffnanoröhre für eine derartig funktionalisierte photoaktive Einheit abschirmt. Eine elektronische Kommunikation wird somit verhindert. Die Variation des Lösungsmittels wie eine Mischung aus THF und DMF (3:1) würde auch zu keinem Erfolg führen, da die Tendenz der Aggregation eines solchen Kohlenstoffhybridsystems viel zu hoch ist. Selbst SDBS als sehr guter oberflächenaktiver Stoff vermag es nicht zu bewerkstelligen, dass die Röhren vereinzelt oder als kleinere Bündel vorliegen.

Kapitel 7

Charakterisierung nicht-kovalent funktionalisierter Kohlenstoffnanostrukturen

„Nichts ist so schwierig,

als dass es nicht erforscht werden könnte.“

Terenz (185 – 159 v. Chr.)

7.1 Das Referenzsystem 1: CoMoCat/SDBS

Das folgende Kapitel 7 beinhaltet die mikroskopischen, spektroskopischen wie auch spektroelektrochemischen Untersuchungen von einwandigen Kohlenstoffnanoröhren, die durch eine Kobalt-Molybdän-katalysierte Reaktion (CoMoCat) hergestellt worden sind und deren Wechselwirkungen mit verschiedenen nicht-kovalent wechselwirkenden aromatischen Molekülen. Diese Moleküle haben zum Teil einen erheblichen Einfluss auf die charakteristischen optischen sowie elektronischen Eigenschaften der Kohlenstoffnanoröhren. Zurückführen lässt sich dies auf einen möglichen photoinduzierten Elektronentransfer aber auch auf eine induzierte chemische Dotierung der Röhren (p- oder n-), wodurch die z.T. starken Änderungen hervorgerufen werden.

Die Wahl von CoMoCat-SWCNT als Kohlenstoff-Ausgangsmaterial liegt darin begründet, dass die Zusammensetzung, der in dieser Arbeit verwendeten CoMoCat-SWCNT, relativ homogen gegenüber dem HipCO-Material ist. Zum einen betragen die Röhrendurchmesser der CoMoCat fast ausschließlich 0,8 bis 1,1 nm [109] und zum anderen ist die breite Chiralitätsverteilung wie in HipCO-SWCNT aufgrund des verwendeten Katalysatormaterials Kobalt-Molybdän ebenfalls stark vermindert und begrenzt sich auf eine Anreicherung der (6,5), (7,6) sowie z.T. (8,4) und (8,6) Röhren.[15] Des Weiteren besitzt das CoMoCat-Material bereits durch die Synthese einen sehr hohen Reinheitsgrad, was eine Aufreinigung erleichtert bzw. unnötig macht. Anzumerken und von großem Interesse für diese Arbeit ist die Tatsache, dass CoMoCat-SWCNT mit über 90 % einen viel höheren Anteil an halbleitenden Röhren aufweisen als dies mit ca. 60 % in HipCO-Material zu finden ist. Schlussfolgernd aus diesen Gesichtspunkten ergeben sich bessere und eindeutigere Charakterisierungsmöglichkeiten für die SWCNT-Hybride bei der Verwendung des CoMoCat-Materials.

Das verwendete CoMoCat-Ausgangsmaterial wurde von unterschiedlichen Bezugsquellen (*SWeNT, Sigma Aldrich*) erworben, wodurch die Zusammensetzungen der jeweiligen Proben stark variieren. Die *SWeNT-CoMoCat*, welche im Folgenden nur noch als **CoMoCat-(Mix)** bezeichnet werden, weisen eine breitere Verteilung an verschiedenen Kohlenstoffnanoröhren auf, u.a. (6,4)-, (6,5)-, (7,5)-, (7,6)- und (8,4)- Röhren, wodurch die resultierenden optischen Spektren eine entsprechend hohe Anzahl an charakteristischen Signalen beinhalten. Im Gegensatz dazu sind die CoMoCat-SWCNT von *Sigma Aldrich* speziell angereicherte Kohlenstoffnanoröhrenproben.

Einerseits wurde in dieser Arbeit Material mit (6,5)-angereicherten CoMoCat verwendet, welches die Bezeichnung **CoMoCat-(6,5)** trägt und andererseits wurde auch SWCNT-Material mit (7,6)-angereicherten CoMoCat für die Probenpräparation benutzt, welches als **CoMoCat-(7,6)** bezeichnet wird. Die beiden angereicherten *Sigma Aldrich*-Proben unterscheiden sich entsprechend ihrer Anreicherung ebenfalls stark untereinander, weisen jedoch in der Summe weniger unterschiedliche Röhren-Typen auf, als die **CoMoCat-(Mix)**-Probe.

Bevor näher auf die nicht-kovalent wechselwirkenden Nanohybridsysteme eingegangen wird, sollen an dieser Stelle vorab die wässrigen Referenzsysteme, bestehend aus den verschiedenen CoMoCat-SWCNT-Materialien (*(Mix), (6,5) und (7,6)*) und SDBS im Lösungsmittel D_2O, vorgestellt und diskutiert werden.

Diese Untersuchungen der Referenzsysteme dienen der Verdeutlichung, dass die auftretenden Änderungen der bekannten charakteristischen Eigenschaften der CoMoCat-SWCNT aufgrund der Einflüsse durch die diversen aromatischen Systeme hervorgerufen werden und nicht etwa auf mögliche Aggregationseffekte der Röhren zurückzuführen sind.

7.1.1 Rasterkraftmikroskopie

Vorab erfolgt eine Rasterkraftmikroskopische Charakterisierung der CoMoCat/SDBS-Suspension in D_2O (siehe **Abb. 7.1-1**), wodurch eine erste Aussage bzgl. des möglichen Entbündelungsgrades der Röhren getroffen werden kann. Des Weiteren ermöglicht sie einen Einblick in die Zusammensetzung (z.B. Röhrenlänge, Durchmesser) der Suspension.

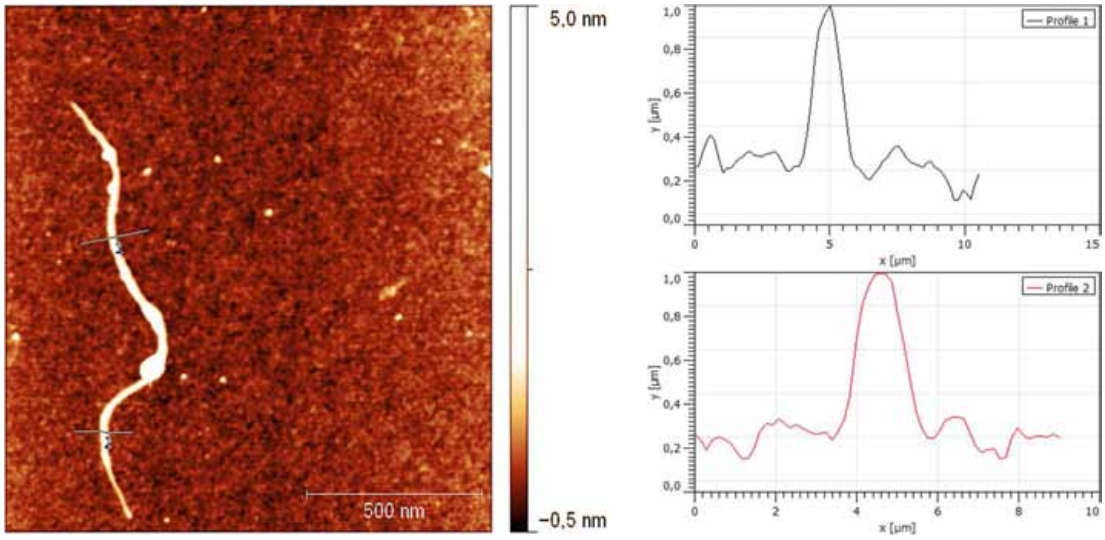


Abb. 7.1-1: *AFM Aufnahme (links) und die dazugehörigen Höhenprofile (rechts) einer CoMoCat-(Mix)/SDBS-Suspension in D_2O.*

Stellvertretend für die beiden anderen CoMoCat-Referenzsysteme CoMoCat-(6,5)/SDBS und CoMoCat-(7,6)/SDBS in D_2O ist in **Abb. 7.1-1** (**links**) das AFM-Bild einer CoMoCat-(Mix)/SDBS-Suspension in D_2O dargestellt. Anhand dessen wird die sehr gute Entbündelung der Röhren durch das SDBS als oberflächenaktive Substanz ersichtlich. Die Höhenprofile in **Abb. 7.1-1** (**rechts**) unterstreichen dies und verweisen auf eine dargestellte Röhre mit einem Durchmesser von ca. 0,8 nm, welches auch sehr gut der angegebenen Durchmesserverteilung dieses CoMoCat-Ausgangsmaterials entspricht.[109]

Des Weiteren werden auf der gezeigten AFM-Aufnahme helle Punkte ersichtlich, welche wiederum dem kristallinen SDBS zugeordnet werden können. Dies ist im Überschuss in der Probe vorhanden und konnte durch den Waschprozess bei der AFM-Probenpräparation nicht vollständig entfernt werden.

7.1.2 Stationäre Spektroskopie

Fortfahrend mit der Grundcharakterisierung der verschiedenen CoMoCat/SDBS-Suspensionen in D_2O erfolgt an dieser Stelle eine tiefergehende Betrachtung der optischen und elektronischen Eigenschaften der CoMoCat-SWCNT mittels diverser stationärer spektroskopischer Messmethoden.

7.1.2.1 Ramanspektroskopie

Zuallererst wird das CoMoCat-Ausgangsmaterial mittels Ramanspektroskopie auf mögliche bereits vorhandene Defektstellen im π-System der Röhren untersucht.

Aus **Abb. 7.1-2** wird ersichtlich, dass bereits in den jeweiligen Ausgangsmaterialien Defektzentren in Form von sp^3-Kohlenstoffen und daraus resultierender D-Bande vorhanden sind. Die Verhältnisse der Fläche der jeweiligen D-Bande relativ zur Fläche der G^+-Bande ist nahezu identisch und beträgt 1:5,8 für das CoMoCat-(Mix)-Material und 1:5,5 für CoMoCat-(7,6).

Anhand der RBM-Banden und deren Signalintensitäten wird ersichtlich, dass sich die CoMoCat-Materialien, wie zuvor erwähnt, z.T. erheblich in der Zusammensetzung unterscheiden, jedoch ähnliche Röhren-Typen beinhalten. So enthält der CoMoCat-(Mix)-Feststoff sowohl (7,6)-, (7,5)-, (8,4)- als auch (6,5)- und (6,4)-Röhren, welche alle bei 1064 nm resonant angeregt werden. Analog beinhaltet auch die angereicherte CoMoCat-(7,6)-Probe diese Röhren-Typen. Die Intensität der RBM-Bande der (7,6)-Röhre ist entsprechend der Anreicherung mit diesem Röhren-Typs hier am intensivsten. Wobei in der CoMoCat-(Mix)-Probe die Intensitäten der RBM-Banden für die (6,5)- und (6,4)-Röhren am höchsten sind.

Zur besseren Verdeutlichung sind im **Spektroskopischen Anhang – 2** in **Abb. 9.3-1** die Vergrößerungen des RBM-Bereiches und der HEM-Region der CoMoCat-Feststoffe dargestellt.

Des Weiteren sind für einen direkten Vergleich der Kohlenstoffmaterialien in **Tab. 7.1-1** die charakteristischen Zahlenwerte für die RBM-, D- und G-Banden der CoMoCat-(Mix)- und CoMoCat-(7,6)-Feststoffe zusammengefasst.

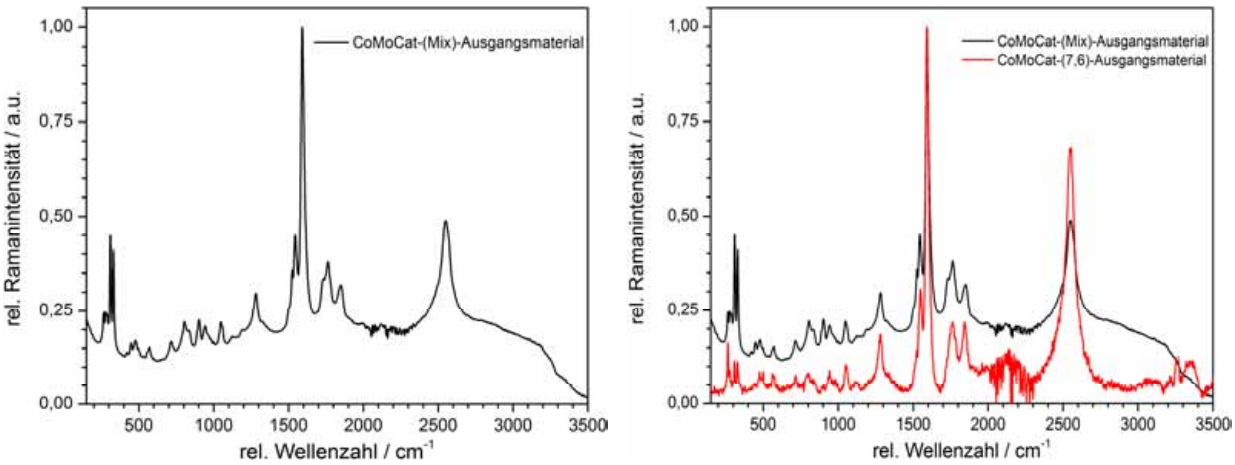


Abb. 7.1-2: *FT-Ramanspektrum (λ_{Ex} = 1064 nm) von reinen CoMoCat-(Mix) (links) und der Vergleich mit angereicherten CoMoCat-(7,6) (rechts) als Feststoff.*

SWCNT	$\tilde{\nu}$ (RBM) / cm^{-1}	d_{SWCNT} / nm	(n,m) [117]	$\tilde{\nu}$ (D) / cm^{-1}	$\tilde{\nu}$ (BWF/G^+) / cm^{-1}	D:G^+
CoMoCat-(Mix)-Feststoff	265	0,89	(7,6)	1282	1525	1:5,8
	278	0,83	(7,5)		1544	(0,171)
	287	0,84	(8,4)		1592	
	309	0,75	(6,5)			
	330	0,70	(6,4)			
CoMoCat-(7,6)-Feststoff	264	0,89	(7,6)	1281	1525	1:5,5
	278	0,83	(7,5)		1548	
	288	0,84	(8,4)		1592	
	309	0,75	(6,5)			(0,182)
	329	0,70	(6,4)			

Tab. 7.1-1 *Übersicht der Feststoff-Ramandaten (λ_{Ex} = 1064 nm) von reinen CoMoCat-(Mix) und angereicherten CoMoCat-(7,6).*

Nach der Charakterisierung der Feststoffe der Ausgangsmaterialien mittels Ramanspektroskopie liegt nun das Augenmerk auf der SDBS-Suspension in D_2O.

Vorweg zu sagen ist, dass sich die Suspensionen von CoMoCat-(Mix) und angereicherten (6,5) bzw. (7,6) nicht gravierend unterscheiden, weshalb an dieser Stelle nur das Spektrum der CoMoCat-(Mix)/SDBS-Suspension in D_2O repräsentativ für die übrigen Suspensionen dargestellt ist. Der Grund hierfür ist die in allen SDBS-Suspensionen auftretende starke Fluoreszenz der Kohlenstoffnanoröhren, welche die charakteristischen Ramansignale der SWCNT überlagert (siehe **Abb. 7.1-3**). Zudem ist die auftretende Fluoreszenz in den CoMoCat/SDBS-Suspensionen in D_2O gegenüber einer vergleichbaren HipCO-Suspension in SDBS durch den relativ hohen Anteil an halbleitenden SWCNT mit über 90 % stark begünstig. Hinzu kommt, dass die gegebene Anregungswellenlänge von 1064 nm eine resonante Anregung der S_{11}-Übergänge der CoMoCat-Röhren bewirkt und somit diesen verstärkt Effekt hervorruft.

Dennoch wird aus dieser scheinbar störenden Beobachtung für die Charakterisierung der Suspension ersichtlich, dass die CoMoCat/SDBS-Suspensionen in D_2O eine sehr gute Entbündelung aufweisen, was bereits die AFM-Messung der CoMoCat-(Mix)/SDBS-Suspension in D_2O in **Abb. 7.1-1** gezeigt hat.

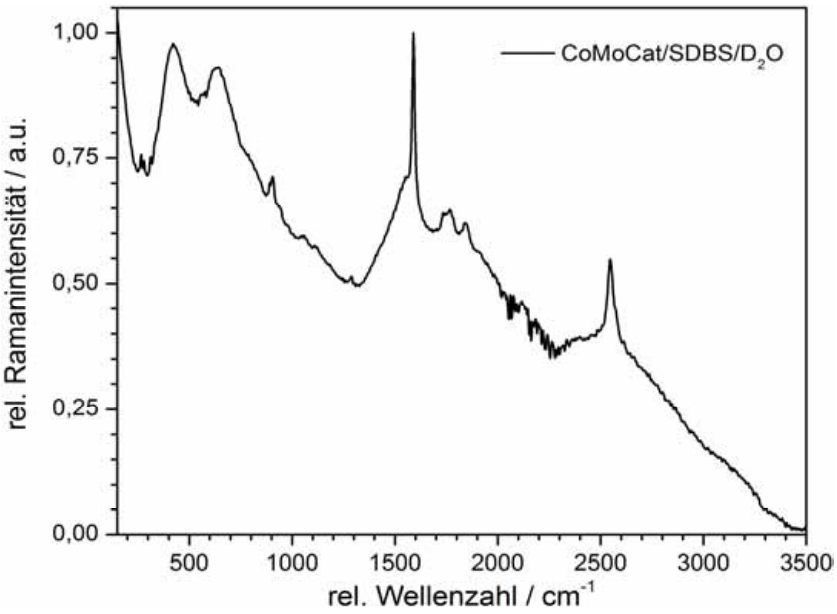


Abb. 7.1-3: *FT-Ramanspektrum (λ_{Ex} = 1064 nm) des Systems CoMoCat-(Mix)/ SDBS in D_2O.*

$\tilde{\nu}$ (RBM) / cm^{-1}	d_{SWCNT} / nm	(n,m) [117]	$\tilde{\nu}$ (D) / cm^{-1}	$\tilde{\nu}$ (BWF/G^+) / cm^{-1}	D:G^+
267	0,89	(7,6)	1289	1591	---
279	0,83	(7,5)			
312	0,75	(6,5)			
331	0,70	(6,4)			

Tab. 7.1-2 *Übersicht der Ramandaten des Systems CoMoCat-(Mix)/SDBS in D_2O.*

In **Abb. 7.1-3** ist das Ramanspektrum der CoMoCat-(Mix)/SDBS-Suspension in D_2O dargestellt. Trotz der Fluoreszenzbanden sind sowohl die RBM-Banden, wie auch die D- und G-Banden im Ramanspektrum erkennbar. Für eine bessere Verdeutlichung sind in **Abb. 9.3-2** (siehe spektroskopischen Anhang) die Vergrößerungen des RBM-Bereiches und der HEM-Region dieser Suspension dargestellt. Zudem sind für einen direkten Vergleich mit den Feststoffen die Daten der Suspension tabellarisch in **Tab. 7.1-2** aufgelistet.

Eine Berechnung des Verhältnisses der Flächen der D-Banden relativ zu den Flächen der G^+-Banden ist für diese Suspensionen aufgrund des Untergrundsignales durch die Fluoreszenz nicht möglich. Daher können auch keine Aussagen bzgl. möglicher Veränderungen der D-Bande durch die Probenpräparation getroffen werden.

7.1.2.2 UV/Vis-NIR-Absorptionsspektroskopie

Ein Blick auf die UV/Vis-NIR-Absorptionsspektren der CoMoCat/SDBS-Suspensionen in D_2O zeigt eine übersichtliche Anzahl an auftretenden Absorptionsbanden. Diese Tatsache spiegelt erneut die viel kleinere Röhren-Typenverteilung im CoMoCat-Material gegenüber den HipCO-SWCNT wider. Folglich werden so auftretende Änderungen aufgrund der Wechselwirkungen mit photoaktiven Molekülen in den Absorptionsbanden der Röhren besser ersichtlich.

Dennoch treten in den UV/Vis-NIR-Absorptionsspektren aller CoMoCat-Suspensionen weitere Röhrensignaturen auf, die zuvor in den Ramanspektren nicht ersichtlich geworden sind (siehe **Abb. 7.1-4** und **Abb. 9.3-3**).

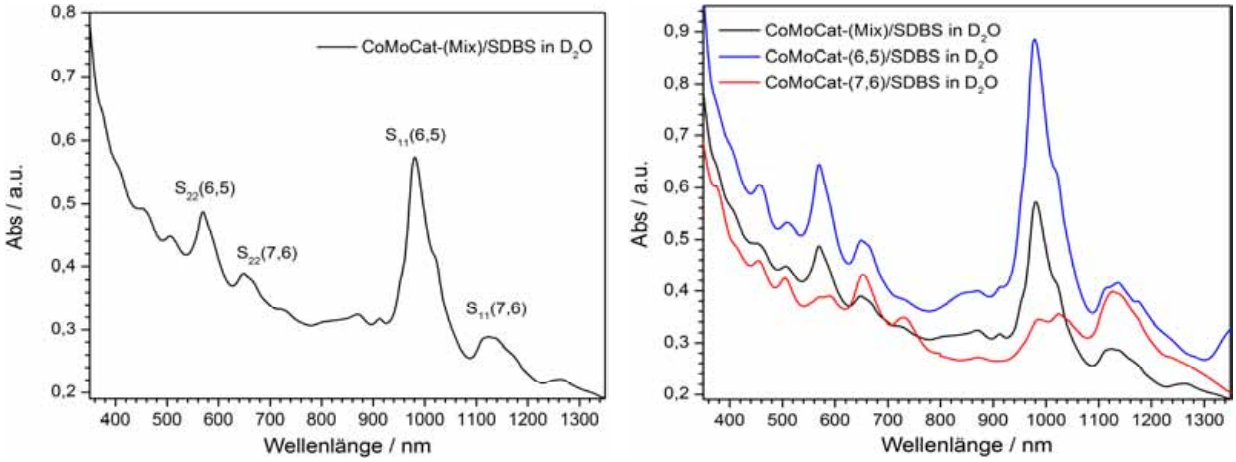


Abb. 7.1-4: *UV/Vis-NIR-Absorptionsspektren der Suspensionen: CoMoCat-(Mix)/SDBS (links) und CoMoCat-(Mix)/SDBS, CoMoCat-(6,5)/SDBS und CoMoCat-(7,6)/SDBS (rechts) in D_2O.*

(n,m)	d_{SWCNT} / nm	$\lambda_{(Mix)}$ (S_{22}) / nm	$\lambda_{(6,5)}$ (S_{22}) / nm	$\lambda_{(7,6)}$ (S_{22}) / nm	λ_{Lit} (S_{22}) / nm [6]
(6,5)	0,75	569	569	570	567
(6,4)	0,70	583	585	583	581
(8,4)	0,84	589	592	590	587
(7,5)	0,83	646	648	645	644
(7,6)	0,90	651	655	653	647
(9,1)	0,76	697	692	---	693
(8,6)	0,97	720	725	722	716
(8,7)	1,03	732	735	731	728
(n,m)	d_{SWCNT} / nm	$\lambda_{(Mix)}$ (S_{11}) / nm	$\lambda_{(6,5)}$ (S_{11}) / nm	$\lambda_{(7,6)}$ (S_{11}) / nm	λ_{Lit} (S_{11}) / nm [6]
(6,5)	0,75	980	978	986	975
(6,4)	0,70	870	868	873	873
(8,4)	0,84	1119	1114	114	1113
(7,5)	0,83	1019	1018	1024	1023
(7,6)	0,90	1126	1133	1126	1122
(9,1)	0,76	912	912	---	912
(8,6)	0,97	1168	1175	1172	1172
(8,7)	1,03	1264	---	---	1267

Tab. 7.1-3 *Zusammenfassung der Absorptionsdaten der CoMoCat-(Mix)/SDBS-, CoMoCat-(6,5)/SDBS - und CoMoCat-(7,6)/SDBS-Suspensionen in D_2O.*

Der direkte Vergleich der CoMoCat-(Mix)/SDBS-Suspension in D_2O mit den CoMoCat-(6,5)- und CoMoCat-(7,6)/SDBS-Suspensionen in D_2O ist in **Abb. 7.1-4** (**rechts**) dargestellt. Des Weiteren verdeutlicht anschaulich die Vergrößerungen des Vis-Bereiches und NIR in **Abb. 9.3-4** im spektroskopischen Anhang die Anreicherung der CoMoCat-(6,5) und (7,6)-Proben mit den entsprechenden Röhren durch die erhöhte Absorbanz der charakteristischen S_{22}- und S_{11}-Absorptionsbanden im sichtbaren Spektralbereich bzw. NIR. So ist die Absorbanz der (6,5)-SWCNT in der CoMoCat-(6,5)/SDBS-Suspension in D_2O um einen Faktor 2 höher als bei dem (Mix)-Material und um einen Faktor 4 gegenüber der (7,6)-Probe. Dennoch handelt es sich bei dieser Probe nur um eine mit (6,5)-SWCNT angereicherte Suspension, nicht jedoch wie z.T. gewünscht um eine Probe mit ausschließlich (6,5)-Röhren. Dazu ist SDBS nicht selektiv genug, wie es z.B. bestimmte Polymere, DNS oder DGU vermögen.[16],[17],[145]-[148]

In **Tab. 7.1-3** sind zur Verdeutlichung der Zusammensetzung der untersuchten CoMoCat/SDBS-Suspensionen in D_2O die jeweiligen Röhren-Typen separiert nach ihren charakteristischen Übergängen, S_{22} im oberen Teil und S_{11} im unteren Teil der Tabelle, aufgelistet.

Nichtsdestotrotz weisen alle UV/Vis-NIR-Absorptionsspektren der CoMoCat/SDBS-Suspensionen in D_2O übereinstimmend, relativ gut aufgelöste und für Kohlenstoffnanoröhren schmale Absorptionsbanden auf. Das FWHM z.B. für die Bande der (6,5)-Röhre bei 980 nm beträgt in den CoMoCat-(Mix)/SDBS- und CoMoCat-(6,5)/SDBS-Suspensionen in D_2O jeweils 25 nm. Dies ist erneut ein guter Beweis für die sehr gute Entbündelung der Röhren in den CoMoCat/SDBS-Suspensionen in D_2O durch SDBS.

7.1.2.3 NIR-Fluoreszenzspektroskopie

Ergänzend zu der durchgeführten Charakterisierung der CoMoCat/SDBS-Suspensionen in D_2O mittels UV/Vis-NIR-Absorptionsspektroskopie werden die Emissionseigenschaften dieser Suspensionen untersucht und über die Emissionsbanden die entsprechenden Röhren-Typen bestimmt.

In **Abb. 7.1-5** sind dafür das normierte NIR-Fluoreszenzspektrum der CoMoCat-(Mix)/SDBS-Suspension in D_2O (**links**) und der Vergleich aller CoMoCat/SDBS-Suspensionen in D_2O (**rechts**) dargestellt. Für die Vervollständigung der NIR-Emissionscharakterisierung der CoMoCat/SDBS-Suspensionen in D_2O wurden auch 3D-NIR-Fluoreszenz-Messungen durchgeführt. Die erhaltenen Spektren sind in **Abb. 7.1-6** in Form von 3D Darstellungen sowie 2D Projektionen aufgezeigt. Des Weiteren sind in **Tab. 7.1-4** die daraus erhaltenen Emissionsmaxima aufgelistet, anhand derer eine Zuordnung der (n,m)-Parameter möglich ist.

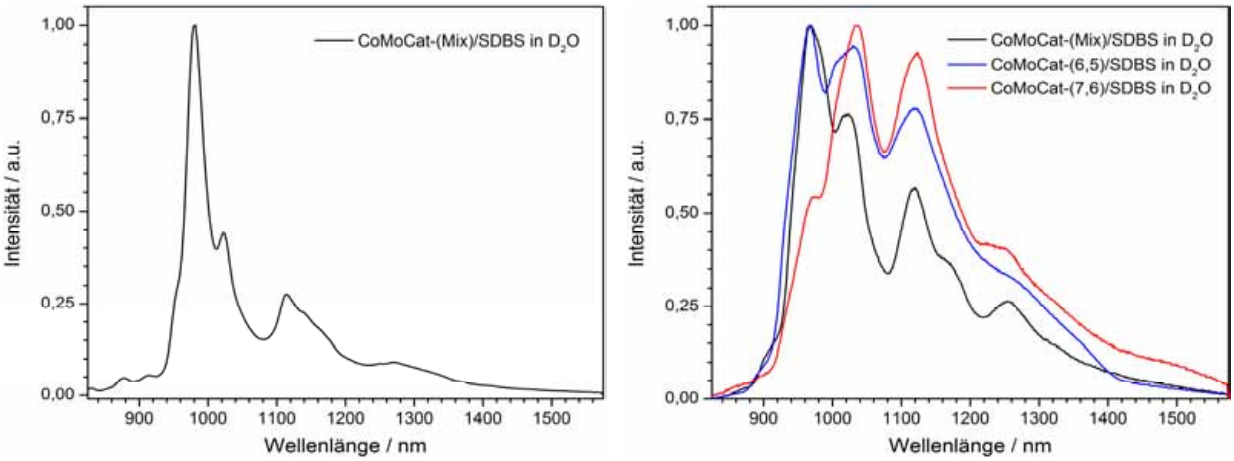


Abb. 7.1-5: *Normierte NIR-Emissionsspektren einer CoMoCat-(Mix)/SDBS-Suspension in D_2O mit Laseranregung (λ_{Ex} (Kr Laser) = 676 nm) (links) und der Vergleich einer CoMoCat-(Mix)/SDBS-, CoMoCat-(6,5)/SDBS- und CoMoCat-(7,6)/SDBS-Suspension in D_2O mit Lampenanregung (λ_{Ex} (Lampe) = 676 nm) (rechts).*

(n,m)	d_{SWCNT} / nm	$\lambda_{(Mix)}$ / nm (Laser)	$\lambda_{(Mix)}$ / nm (Lampe)	$\lambda_{(6,5)}$ / nm (Lampe)	$\lambda_{(7,6)}$ / nm (Lampe)	λ_{Lit} (S_{22}) / nm [6]
(6,4)	0,70	875	876	---	---	873
(9,1)	0,76	915	915	905	907	912
(6,5)	0,75	980	970	967	972	975
(7,5)	0,83	1022	1021	1030	1034	1023
(8,4)	0,84	1114	1115	1110	1110	1113
(7,6)	0,90	1130	1121	1120	1123	1122
(8,6)	0,97	1165	1169	---	---	1172
(8,7)	1,03	1270	1258	1255	1253	1267

Tab. 7.1-4 *NIR-Emissionsdaten einer CoMoCat-(Mix)/SDBS-, CoMoCat-(6,5)/SDBS- und CoMoCat-(7,6)/SDBS-Suspension in D_2O.*

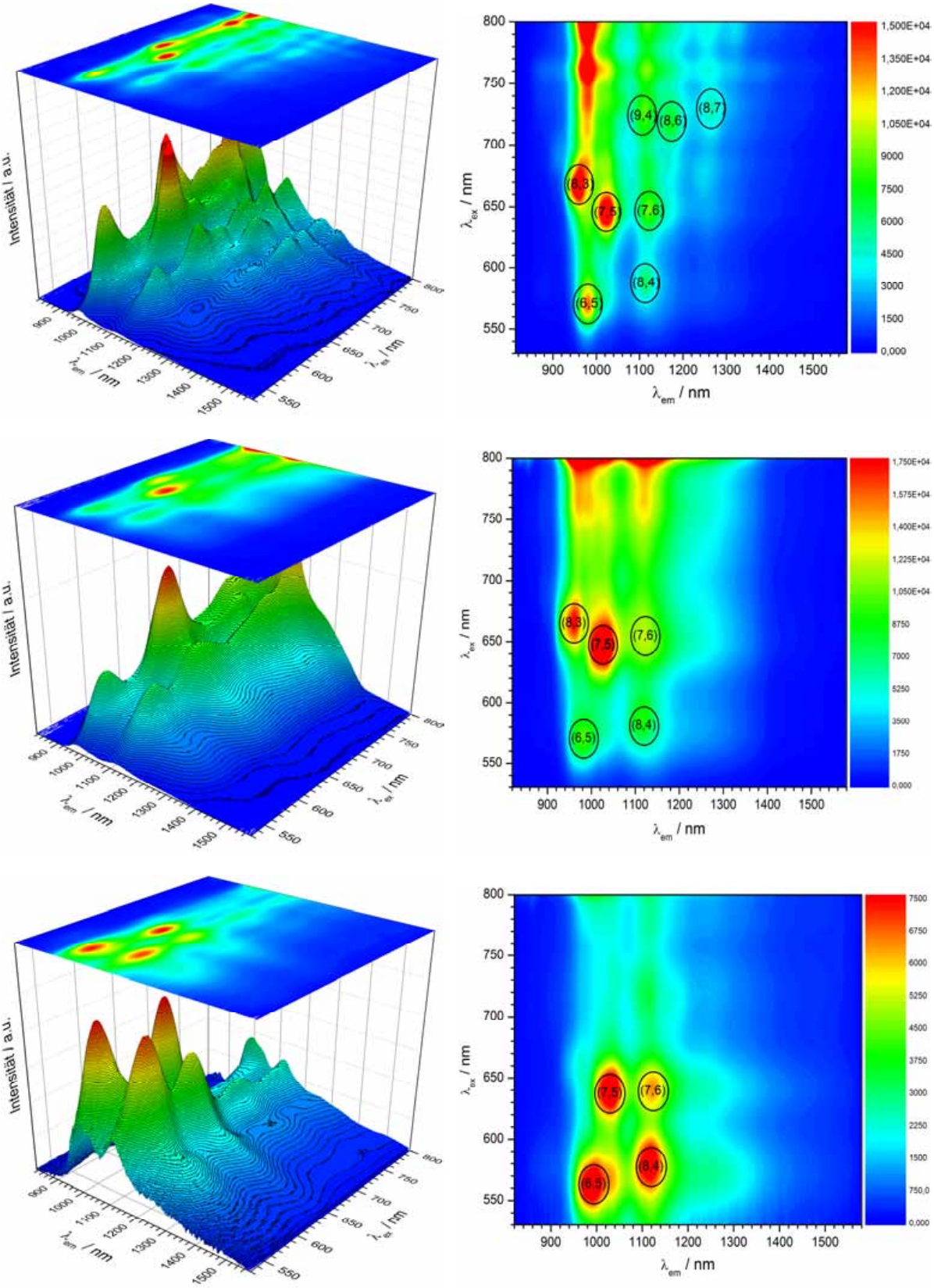


Abb. 7.1-6: *3D Darstellungen (links) und 2D Projektionen (rechts) der NIR Fluoreszenz der Suspensionen: CoMoCat-(Mix)/SDBS (oben), CoMoCat-(6,5)/SDBS (Mitte) und CoMoCat-(7,6)/SDBS (unten) in D_2O.*

Anhand der NIR-Emission wird abermals die relativ schmale Röhren-Typenverteilung im CoMoCat-Material ersichtlich. Zum einen zeigen die 3D Messungen unverkennbar die intensiven charakteristischen NIR-Fluoreszenzsignaturen der CoMoCat-SWCNT, die aufgrund der sehr guten Entbündelung der Röhren in den CoMoCat/SDBS-Suspensionen in D_2O und den hohen Anteil an halbleitenden Röhren entstehen. Zum anderen verdeutlichen sie zudem hervorragend die Unterschiede in der Zusammensetzung der jeweiligen CoMoCat-Probe.

So wird auch hier eine höhere Anzahl an gemessenen Signalen (NIR-Fluoreszenzbanden) in dem 3D Spektrum der CoMoCat-(Mix)/SDBS-Suspension in D_2O gefunden, welche auf eine breitere Verteilung an chiralen SWCNT in der (Mix)-Probe zurückgeführt werden im Vergleich zu den angereicherten CoMoCat/SDBS-Suspensionen in D_2O. Diese unterscheiden sich ebenfalls relativ zueinander aufgrund der Anreicherung mit (6,5)- oder (7,6)-Röhren. Letztendlich stehen die Ergebnisse der NIR-Fluoreszenz Messungen im Einklang mit den zuvor erhaltenen Ergebnissen der Raman- und UV/Vis-NIR Messungen.

7.1.3 fs transiente Absorptionsspektroskopie (TA)

Nachdem die verschiedenen CoMoCat/SDBS-Suspensionen in D_2O mittels stationärer Spektroskopie in Hinsicht auf Entbündelung und Probenzusammensetzung eingängig charakterisiert worden sind, werden im Folgenden die exzitonischen Eigenschaften des CoMoCat-Materials mit Hilfe der fs transiente Absorptionsspektroskopie untersucht.

Als Anregungswellenlänge für die CoMoCat-SWCNT-Suspensionen wird bevorzugt 387 nm mit 200 nJ Pulsenergie pro Puls verwendet, da sich diese als am geeignetste Anregungswellenlänge für Röhren mit kleineren Röhrendurchmesser, wie es die CoMoCat-SWCNT aufweisen, herausgestellt hat.

In **Abb. 7.1-7** sind die fs transiente Absorptionsspektren der drei verschiedenen CoMoCat/ SDBS-Suspensionen in D_2O sowohl im sichtbaren Spektralbereich (**links**) als auch in der NIR-Region bis z.T. 1400 nm (**rechts**) dargestellt. Daraus ablesbar sind einerseits zwischen 550 und 670 nm die Signaturen der S_{22}-Exzitonen der (6,5)- und (7,6)-Röhren, welche relativ gut aufgelösten sind, aber auch die Signaturen der S_{11}-Exzitonen der gleichen Röhren-Typen im NIR zwischen 980 und 1200 nm. Außerdem ist eine für Kohlenstoff-nanoröhren relativ große Langlebigkeit dieser erzeugten Zustände mit bis zu 100 ps zu beobachten, was auf die sehr gute Entbündelung der SWCNT in diesen Proben zurückzuführen ist.

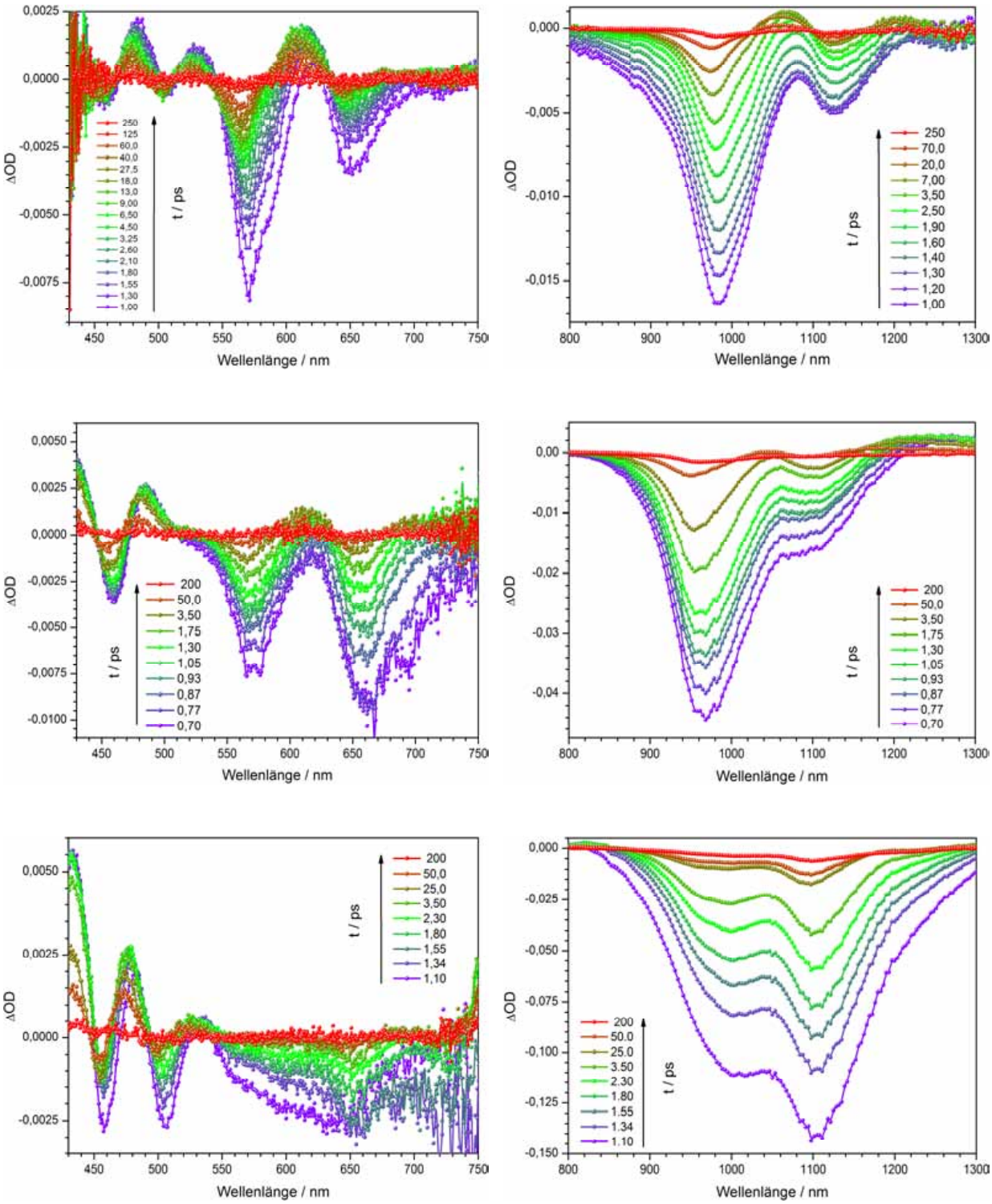


Abb. 7.1-7: *fs transiente Absorptionsspektren (λ_{Ex} = 387 nm, P = 200 nJ) der Suspensionen: CoMoCat-(Mix)/SDBS (oben), CoMoCat-(6,5)/ SDBS (Mitte) und CoMoCat-(7,6)/SDBS (unten) in D_2O.*

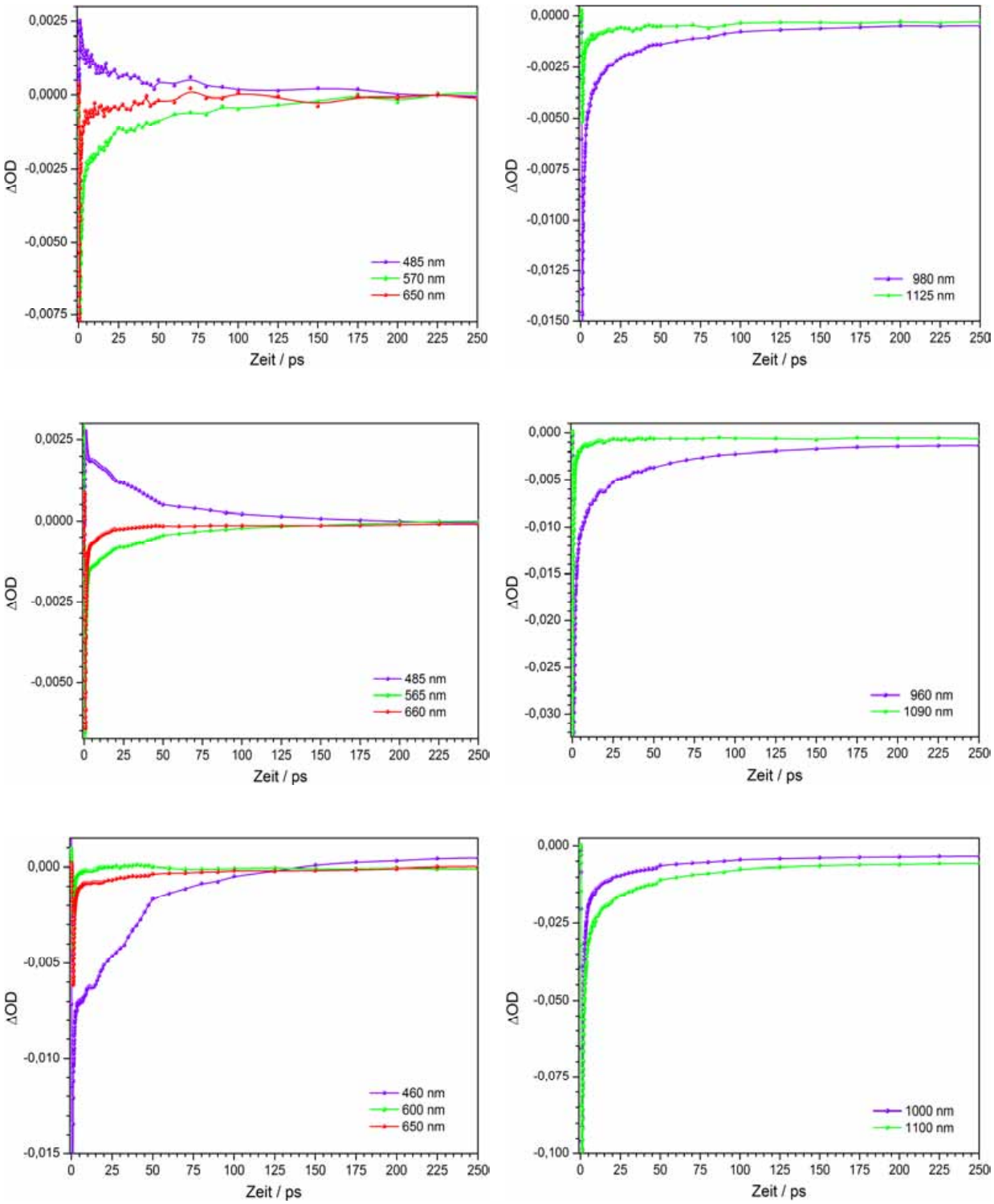


Abb. 7.1-8: *Vergleich der Kinetiken der fs transiente Absorptionsspektren (λ_{Ex} = 387 nm, P = 200 nJ) der Suspensionen: CoMoCat-(Mix)/ SDBS (oben), CoMoCat-(6,5)/SDBS (Mitte) und CoMoCat-(7,6)/ SDBS (unten) in D_2O.*

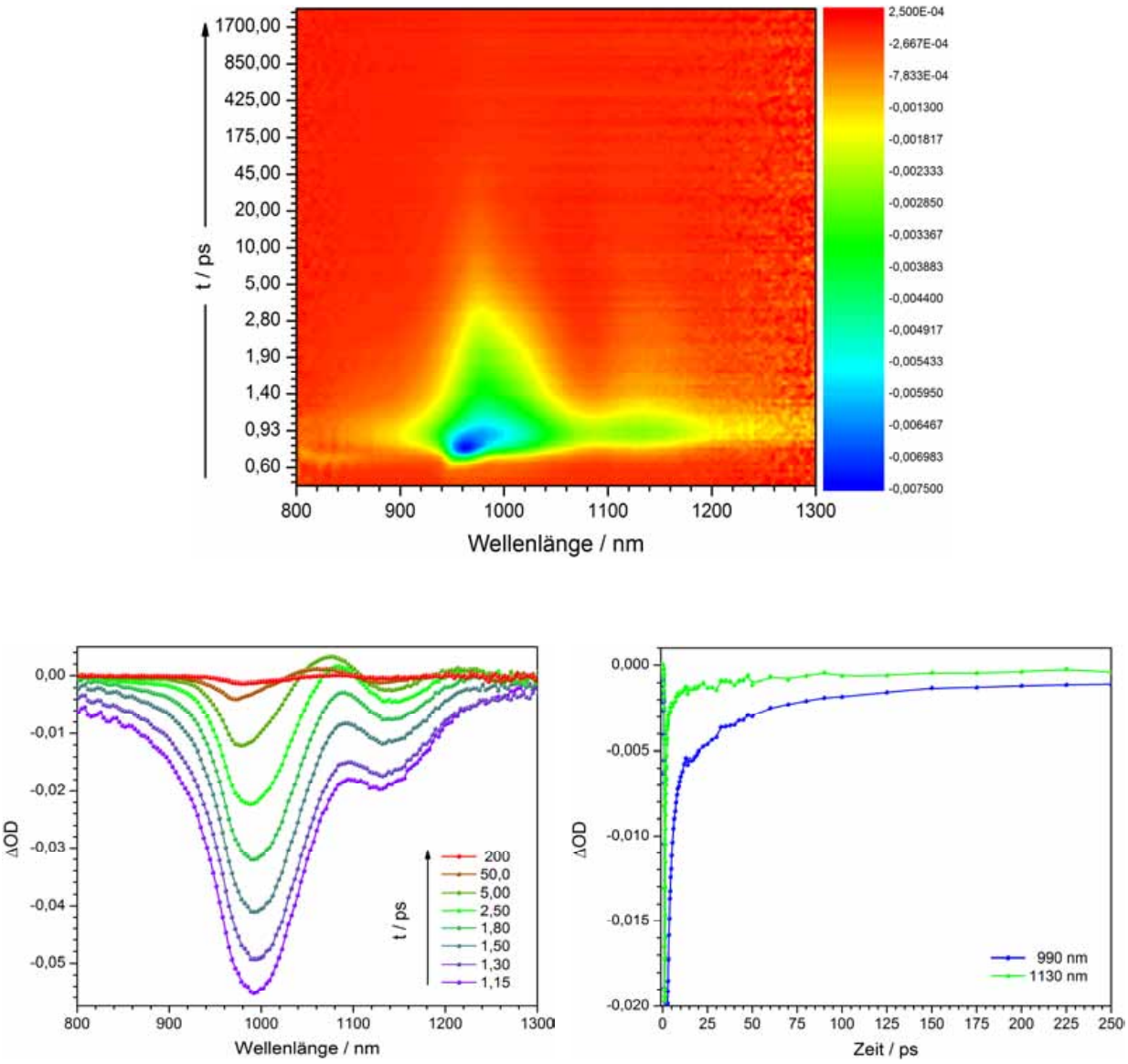


Abb. 7.1-9: *fs transiente Absorptionsspektren (λ_{Ex} = 775 nm, P = 200 nJ) mit 2D Projektion (oben), Einzelspektren (unten links) und Kinetiken (unten rechts) der CoMoCat-(Mix)/SDBS-Suspension in D_2O im NIR.*

Wird eine detaillierte Untersuchung der Dynamiken der erzeugten Exzitonen durchgeführt (siehe **Abb. 7.1-8**), so kann auch hier ein multiexponentielles Abklingverhalten beobachtet werden, dass analog den HipCO-SWCNT ist. Die beinhalteten Prozesse können ebenfalls auf die zuvor in **Kapitel 6.1.3** beschriebenen Prozesse zurückgeführt werden. Für einen besseren Überblick sind in Tabelle **Tab. 7.1-5** die zugehörigen Zahlenwerte aus den entsprechenden Fits der Kinetiken detailliert aufgeführt.

	(n,m)	d_{SWCNT} / nm	λ / nm	λ_{Ex} / nm	P / nJ	τ(1) / ps	τ(2) / ps	τ(3) / ps	χ^2
CoMoCat-(Mix)	---	---	460	387	200	---	0,73	---	0,96
	(6,5)	0,75	566	387	200	0,25	1,11	44,15	1,00
	(7,6)	0,90	650	387	200	0,47	---	58,86	0,96
	(6,5)	0,75	980	387	200	0,66	3,58	44,83	1,00
	(7,6)	0,90	1125	387	200	0,48	7,45	55,95	0,96
	(6,5)	0,75	990	775	200	0,44	2,22	40,79	1,00
	(7,6)	0,90	1130	775	200	0,37	3,20	55,34	1,00
CoMoCat-(6,5)	---	---	460	387	200	---	0,65	36,85	0,99
	(6,5)	0,75	566	387	200	---	0,70	38,77	0,99
	(7,6)	0,90	660	387	200	---	0,60	11,61	0,99
	(6,5)	0,75	968	387	200	0,21	0,98	20,75	1,00
	(7,6)	0,90	1090	387	200	0,23	0,78	9,20	1,00
CoMoCat-(7,6)	---	---	457	387	200	---	0,68	47,65	0,98
	---	---	505	387	200	---	0,70	32,41	0,91
	(7,6)	0,90	650	387	200	---	0,73	37,10	0,95
	(6,5)	0,75	1000	387	200	0,45	1,95	32,72	1,00
	(7,6)	0,90	1100	387	200	0,53	2,23	36,58	1,00

Tab. 7.1-5 *Abklingzeiten der Suspensionen: CoMoCat-(Mix)/SDBS, CoMoCat-(6,5)/SDBS und CoMoCat-(7,6)/SDBS in D_2O.*

Die Zahlenwerte in Tabelle **Tab. 7.1-5** zeigen, dass meist ein bi- oder tri-exponentieller Fit angewendet werden musste, um die Dynamiken der Exzitonen umfassend beschreiben zu können. Die kürzesten Zeiten mit 200 fs bis 700 fs können der schnellen Relaxation angeregter Nanoröhrenbündel mit kleineren Durchmessern zugeschrieben werden.[122] Hingegen ist die längerlebige Komponente mit bis zu 55 ps der S_{11}-Exziton-Relaxation zugehörig.

In **Abb. 7.1-9** ist einerseits die 2D Projektion (**oben**) der fs transiente Absorptionsmessung einer CoMoCat-(Mix)/SDBS-Suspension in D_2O mit 775 nm Anregung dargestellt und andererseits sind die Einzelspektren sowie die zugehörigen Kinetiken (**unten**) abgebildet. Die Zahlenwerte der Fits sind ebenfalls in Tabelle **Tab. 7.1-5** aufgelistet.

Eine Gegenüberstellung der Zeiten für die Exzitonen-Rekombination mit einer Anregungswellenlänge von 387 nm bzw. 775 nm zeigt, dass sich diese Zeiten kaum voneinander unterscheiden und etwas kürzer sind als die in der Literatur beschriebene Relaxationszeiten von bis zu 130 ps.[23] Ursache hierfür ist der jeweilige Resonanzeffekt für Röhren mit kleineren Durchmessern. Die Anregung der CoMoCat-SWCNT erfolgte sowohl mit 387 nm als auch 775 nm stets unter nicht resonanten Bedingungen. Dies führt dementsprechend zu einer deutlichen Verkürzung der Exzitonen-Relaxation und spiegelt sich auch in den berechneten verkürzten aber ähnlichen Zeiten wider.

7.1.4 Spektroelektrochemie

Für die Komplettierung der Betrachtung der Referenzsysteme CoMoCat/SDBS in D_2O erfolgt im nachfolgenden Teil der Arbeit eine spektroelektrochemische Charakterisierung der Suspensionen mittels UV/Vis-NIR Absorptionsspektroskopie und NIR-Fluoreszenzspektroskopie.

An dieser Stelle ist anzumerken, dass eine Charakterisierung der CoMoCat/SDBS-Suspensionen in D_2O mit Hilfe der Ramanspektroskopie aufgrund der gegebenen Anregungswellenlänge von 1064 nm und der auftretenden intensiven Fluoreszenz der CoMoCat-SWCNT nicht möglich war.

7.1.4.1 UV/Vis-NIR-Absorption-Spektroelektrochemie

Die bereits im **Kapitel 3.2.1** angesprochenen Effekte der elektrochemischen Dotierung von SWCNT und damit einhergehenden Verschiebung des Fermi-Niveaus zwischen den *van Hove*-Singularitäten werden in diesem Unterkapitel in Verbindung mit CoMoCat-SWCNT überprüft.

Das hierfür verwendete CoMoCat-(Mix)-Material steht stellvertretend für die anderen beiden SWCNT-Proben, deren Verhalten als SDBS-Suspensionen in D_2O nahezu identisch sind zu der einer CoMoCat-(Mix)/SDBS-Suspension in D_2O.

Dementsprechend sind sowohl eine CoMoCat-(Mix)/SDBS-Suspension in D_2O als auch in DMSO nach der Vorschrift aus **Kapitel 5.3.1** für diese Messung präpariert worden. Aufgrund des relativ limitierten elektrochemischen Potentialfensters von D_2O (H_2O), mit +0,4 V und -0,8 V gegen Ag-Draht als Pseudoreferenzelektrode, wurde zusätzlich eine zweite CoMoCat-Suspension mit DMSO als Lösungsmittel hergestellt. Die Eigenschaften dieser DMSO-Suspension sind der einer wässrigen CoMoCat-(Mix)/SDBS-Suspension sehr ähnlich. Jedoch erstreckt sich das elektrochemische Potentialfenster über einen viel breiteren Bereich, nämlich zwischen +1,0 und -1,0 V gegen einen Ag-Draht als Pseudoreferenzelektrode gemessen.

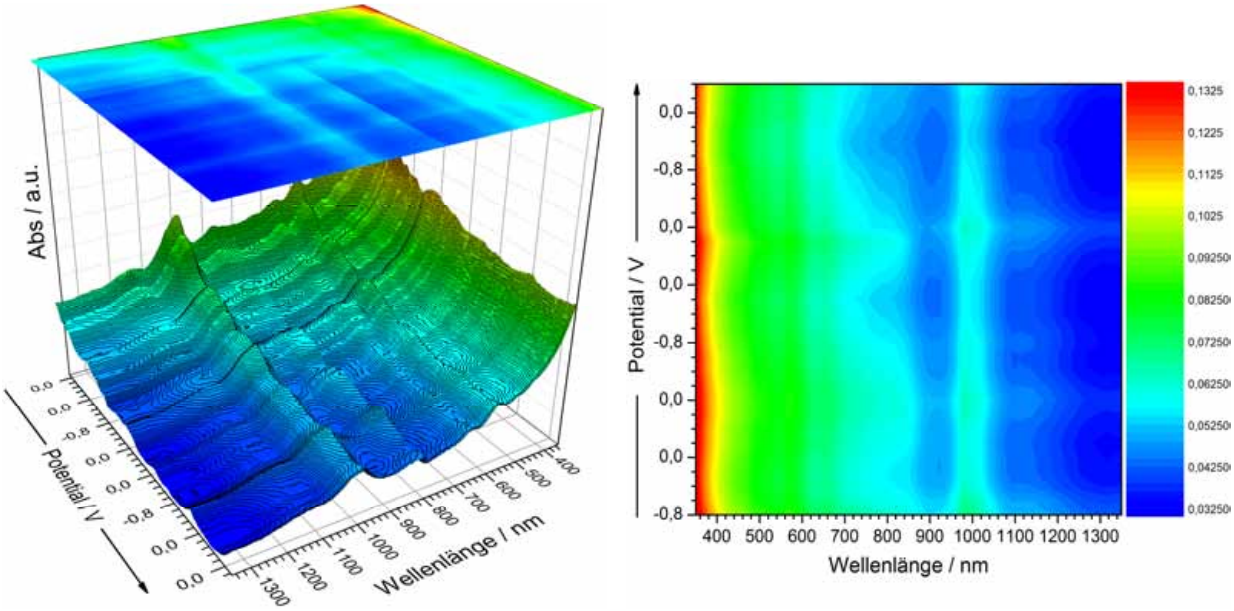


Abb. 7.1-10: *Differentielle Spektren der UV/Vis-NIR-Absorption-Spektroelektrochemie-Messung des Systems CoMoCat-(Mix)/SDBS in D_2O mit NaCl (0,05 M) als 3D Darstellung (links) und 2D Projektion (rechts) über 2 Zyklen zwischen +0,4 und -0,8 V vs. Ag-Draht.*

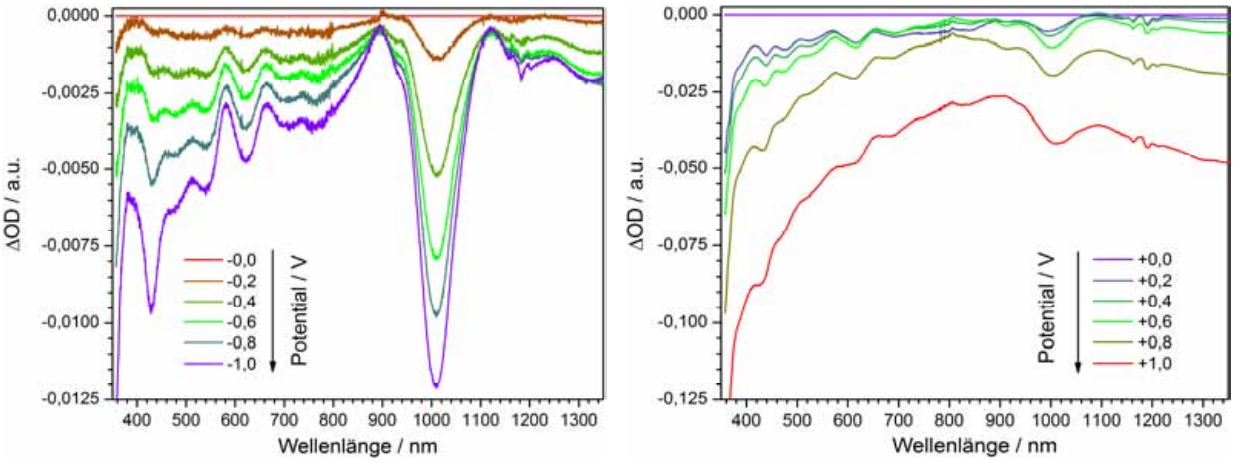


Abb. 7.1-11: *Differentielle Spektren der UV/Vis-NIR-Absorption-Spektroelektrochemie-Messung des Systems CoMoCat-(Mix)/SDBS in DMSO mit $N(tBu)_4PF_6$ (0,05 M) mit zunehmenden reduktiven Potentialen (links) und zunehmenden oxidativen Potentialen (rechts) vs. Ag-Draht.*

In **Abb. 7.1-10** sind die differentiellen Spektren einer spektroelektrochemischen UV/Vis-NIR-Absorptionsmessung des Systems CoMoCat-(Mix)/SDBS-Suspension in D_2O mit NaCl (0,05 M) als Leitelektrolyt zwischen +0,4 und -0,8 V vs. Ag-Draht dargestellt. Auf der linken Seite sind über 5 Zyklen die Änderungen der Absorbanz der Röhren gegenüber dem angelegten Potential als 3D Darstellung abgebildet. In der rechten Abbildung liegt der Fokus auf den letzten beiden Zyklen und es werden hier die Änderungen der Absorbanz der Röhren gegenüber dem angelegten Potential als 2D Projektion aufgezeigt. Ergänzend dazu sind in **Abb. 9.3-7** in **Kapitel 9.3.1** die 2D Projektionen der letzten beiden Zyklen zwischen +0,4 und -0,8 V vs. Ag-Draht mit Vergrößerung des Vis (**links**) und NIR Bereiches (**rechts**) dargestellt. Die differentiellen Spektren einer spektroelektrochemischen UV/Vis-NIR-Absorptionsmessung des Systems CoMoCat-(Mix)/SDBS in DMSO mit $N(tBu)_4PF_6$ (0,05 M) zwischen +1,0 und -1,0 V vs. Ag-Draht sind in **Abb. 7.1-11** aufgezeigt.

Allgemein zeigen beide Spektroelektrochemie-Messungen der jeweiligen CoMoCat-Suspension, dass die Röhren bei einem angelegten Potential von 0,0 V vs. Ag-Draht über den gesamten Absorptionsbereich die höchste Absorbanz aufweisen. Jedoch wird sowohl beim Anlegen reduktiver Potentiale wie auch oxidativer Potentiale die Absorbanz der Röhren für alle Übergänge z.T. stark vermindert, wodurch sich Absorptionsminima in den differentiellen Absorptionsspektren ausbilden. Dies kann auf die Verschiebung der Fermi-Niveaus zwischen den *van Hove*-Singularitäten zurückgeführt werden, welche aufgrund der elektrochemischen Dotierung beeinflusst werden.

Verglichen mit den HipCO-SWCNT zeigen die CoMoCat-SWCNT jedoch ein inverses Verhalten auf. Die HipCO-Suspensionen bilden beim Anlegen eines oxidativen Potentials bis +0,4 V sowohl im Bereich der S_{22}- wie auch der S_{11}-Übergänge Absorptionsmaxima in den differentiellen Absorptionsspektren aus (siehe **Abb. 6.1-10** im **Kapitel 6.1.4**). Zudem ergeben sich ebenfalls unter reduktiven Bedingungen ab -0,6 V im Bereich der S_{22}-Übergänge der HipCO-SWCNT-Absorptionsmaxima. Dies bedeutet, dass die beiden Kohlenstoffmaterialien HipCO-SWCNT und CoMoCat-SWCNT gegenüber angelegten elektrochemischen Potentialen vollkommen verschieden reagieren, was sich schlussfolgernd auch auf die Interaktion mit Elektronendonor / akzeptormolekülen auswirken muss und in später folgenden Kapitel dargelegt wird.

Nichtsdestotrotz haben beide Kohlenstoffmaterialien in Bezug auf spektroelektrochemische Messungen eines gemeinsam, nämlich dass sie keine vollständige Reversibilität in den auftretenden Änderungen der optischen Eigenschaften während der Durchführung der Redoxzyklen aufweisen.

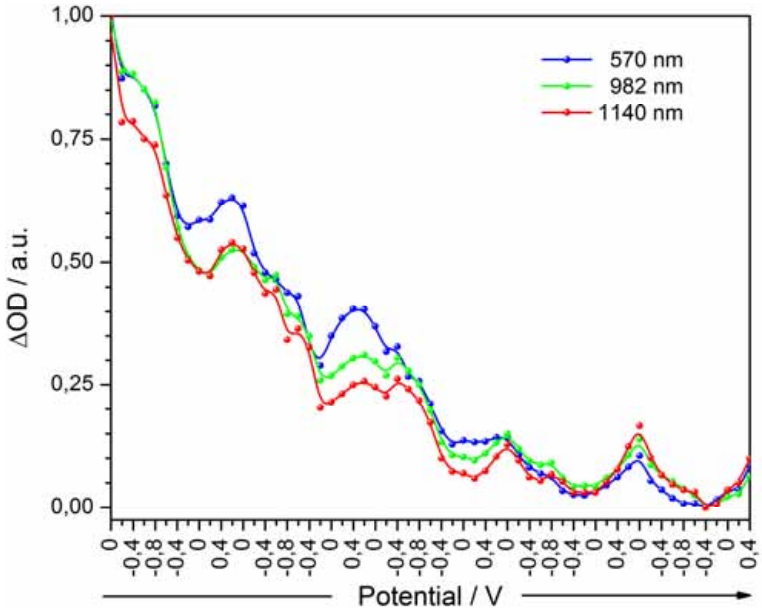


Abb. 7.1-12: *Potentialabhängigkeit von Absorptionsbanden des Systems CoMoCat-(Mix)/SDBS in D_2O mit NaCl (0,05 M).*

So stellt sich für die CoMoCat-(Mix)/SDBS-Suspension in D_2O mit NaCl (0,05 M) erst nach ca. 3 Zyklen eine gewisse Pseudoreversibilität in den Änderungen der Absorbanz ein. Für eine bessere Verdeutlichung dieser Beobachtung sind hierfür in **Abb. 7.1-12** die spezifischen potentialabhängigen Änderungen der optischen Dichte ausgewählter Absorptionsbanden abgebildet. Im Gegensatz dazu tritt die angesprochene Pseudoreversibilität der Absorbanzänderungen in der CoMoCat-(Mix)/SDBS-Suspension in DMSO mit $N(tBu)_4PF_6$ (0,05 M) bereits nach dem ersten Redoxzyklus auf (siehe **Abb. 9.3-8** in **Kapitel 9.3.1**).

Eine mögliche Erklärungen für diesen unterschiedlich stark auftretenden Effekt könnte zum einen die Gegenwart von Sauerstoff in der Suspension an sich bzw. auch an der Metalloberfläche der Arbeitselektrode sein und zum anderen auch die vorhandenen Unterschiede der Suspensionen in Hinsicht auf die diffusionsbestimmenden Faktoren wie Viskosität, Polarität etc., welche maßgeblich an der unterschiedlich schnellen Ausbildung der Helmholtz- und der Nernstschen Diffusionsschicht beteiligt sind. So ist zu der ersten Möglichkeit, dem Sauerstoffeffekt / -einfluss in Form einer möglichen Oxidation der gebildeten geladenen Spezies, zu sagen, dass dieser in den beiden CoMoCat-Suspensionen unterschiedlich stark zum Tragen kommt. Somit ist trotz der identischen Zeit eines 15 minütigen Durchleitens von Argon durch die jeweiligen Suspensionen das Verhalten differentiell zu bewerten.

Während der Molenbruch von Sauerstoff in Wasser bei 293,15 K einen Wert von 2,5 x 10^5 x_1 [149] aufweist, beträgt dieser für DMSO nur 1,57 x 10^4 x_1 [149]. Somit ist die Löslichkeit von Sauerstoff in Wasser um das 16-fache höher als in DMSO. Des Weiteren hat das Vorhandensein von SDBS ebenfalls einen starken Einfluss auf die Anwesenheit von Restsauerstoff in den Suspensionen. Denn aufgrund der unterschiedlich starken Oberflächenaktivität, bedingt durch die unterschiedlichen Polaritäten der beiden Lösungsmittel, kommt es zu einer unterschiedlich starken Schaumbildung, wenn Argon durch die SDBS-haltige Suspensionen durchgeleitet wird. In Wasser ist dieser Effekt wesentlich stärker als in DMSO, was dazu führte, dass der Druck des Argonstroms für das Durchleiten durch die CoMoCat-(Mix)/SDBS-Suspension in D_2O um einiges geringer war, als für die entsprechende DMSO-Suspension. Schlussfolgernd daraus ist die Wahrscheinlichkeit der Anwesenheit von Restsaustoff in der CoMoCat-(Mix)/SDBS-Suspension in D_2O um ein 4-faches höher, als es für die CoMoCat-(Mix)/SDBS-Suspension in DMSO.

Bezugnehmend auf die zweite Möglichkeit, der unterschiedlich schnellen Ausbildung der Helmholtz- und Nernstschen Diffusionsschicht, ist folgende Aussage zu treffen: Die Polaritäten der beiden Lösungsmittel sowie das Koordinationsvermögen von D_2O bzw. DMSO unterscheiden sich stark für die gebildete SDBS-Mizelle. So kann SDBS durch die Sulfonatgruppe eine stärkere Wechselwirkung mit dem D_2O eingehen, als dies mit dem DMSO möglich ist. Schlussfolgernd daraus erfolgt die Reorganisation der CoMoCat-SWCNT-SDBS-Mizelle an der Arbeitselektrodenoberfläche in DMSO schneller als in D_2O, was ebenfalls für die Diffusionsrate und dementsprechend den Aufbau der Nernstschen Diffusionsschicht gilt.

Somit können die besagten Faktoren, der Einfluss von anwesendem Restsauerstoff auf die elektrochemisch geladenen Spezies durch Oxidation und die unterschiedliche Lösungsmittelkoordination in Verbindung mit der unterschiedlichen Ausbildung der Schichten vor der Arbeitselektrode, die Ausbildung der Pseudoreversibilität in den Änderungen der Absorbanz der SWCNT stark beeinflussen.

7.1.4.2 NIR-Emission-Spektroelektrochemie

Ergänzend zu der UV/Vis-NIR-Absorption-Spektroelektrochemie-Messung des Systems CoMoCat-(Mix)/SDBS in D_2O mit NaCl (0,05 M) wird im Folgenden die Abhängigkeit der Fluoreszenz dieser Suspension vom angelegten Potential tiefergehend untersucht.

Wie aus **Abb. 7.1-13** zu entnehmen ist, ändern sich die Fluoreszenzintensitäten der CoMoCat-Röhren beim Anlegen eines Potentials nach einer Induktionsperiode analog der Absorbanzen.

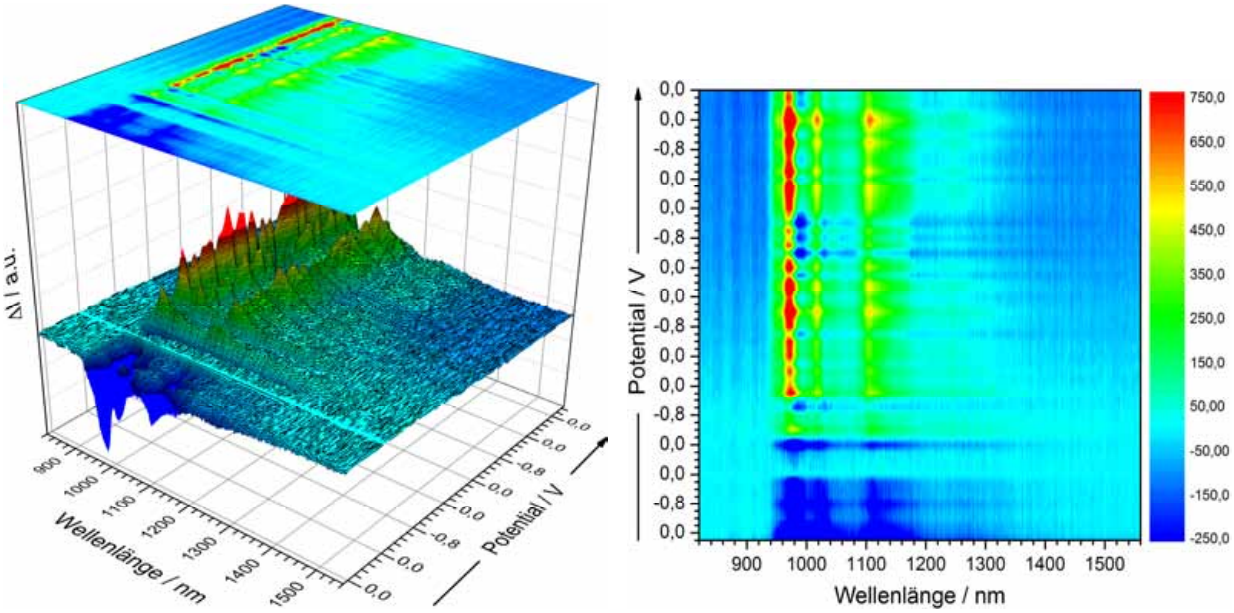


Abb. 7.1-13: *Differentielle Spektren der NIR-Emission-Spektroelektrochemie-Messung (λ_{Ex} = 532 nm) des Systems CoMoCat-(Mix)/SDBS in D_2O mit NaCl (0,05 M): 3D Darstellung (links) und 2D Projektion (rechts) über 5 Zyklen zwischen +0,4 und -0,8 V vs. Ag-Draht.*

Die höchste Fluoreszenzintensität wird hier ebenfalls bei einem angelegten Potential von 0,0 V vs. Ag-Draht detektiert. Erfolgt eine Variation der Potentiale in oxidative oder reduktive Richtung vs. Ag-Draht, so verringert sich die Intensität entsprechend stark (siehe **Abb. 7.1-14)**. Ein selektives Verhalten von Röhrentypen gegenüber dem angelegten Potential kann nicht beobachtet werden.

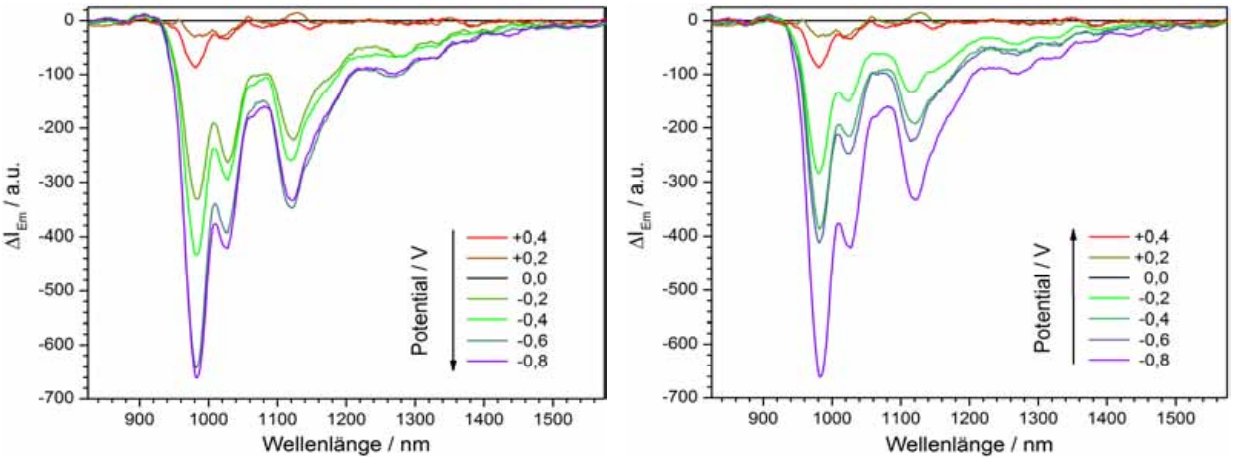


Abb. 7.1-14: *Differentielle Spektren der NIR-Emission-Spektroelektrochemie-Messung (λ_{Ex} = 532 nm) des Systems CoMoCat-(Mix)/SDBS in D_2O mit NaCl (0,05 M) mit zunehmenden reduktiven Potentialen (links) und zunehmenden oxidativen Potentialen (rechts) vs. Ag-Draht.*

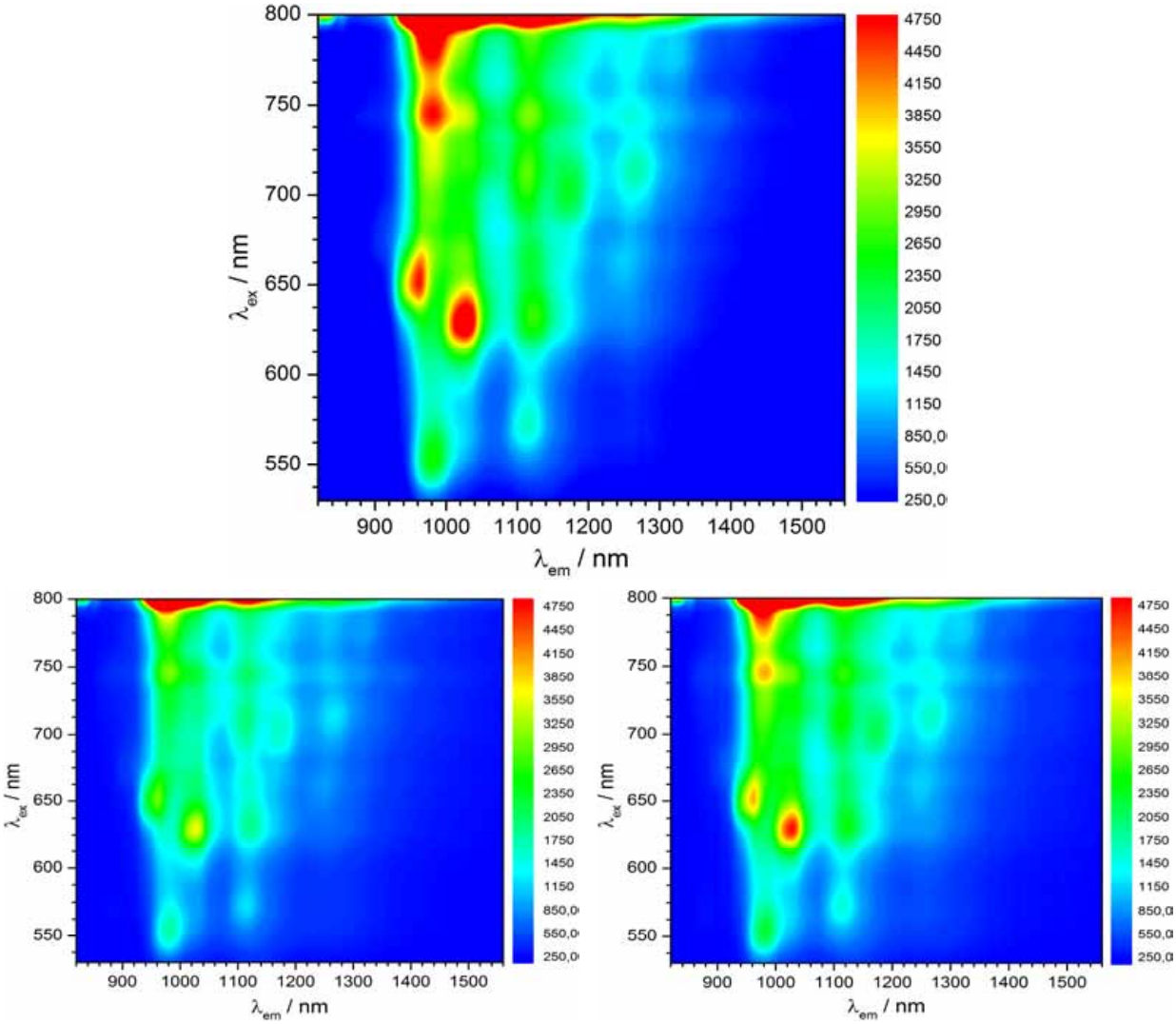


Abb. 7.1-15: *2D Projektionen der 3D-NIR Emission-Spektroelektrochemie-Messungen des Systems CoMoCat-(Mix)/SDBS in D_2O mit NaCl (0,05 M) ohne angelegtes Potential (oben), mit -0,8 V (links) und +0,4 V (rechts) vs. Ag-Draht.*

Dementsprechend wurde für eine umfassende Bestätigung dieser Beobachtung einerseits ein spezifisches elektrochemisches Potential (0,0 V; +0,4 V und -0,8 V vs. Ag-Draht) an die Pt-Arbeitselektrode angelegt und dieses über die gesamte Zeitdauer einer jeden Messung konstant gehalten. Andererseits wurde die Anregungswellenlänge über einen breiten Anregungsbereich zwischen 530 und 800 nm in 3 nm Schritten variiert, so dass sich ein entsprechendes 3D-NIR Emissionsspektrum in Abhängigkeit vom angelegten Potential ergab (siehe **Abb. 7.1-15**). Mit Hilfe dieser Spektren wird das nicht vorhandene selektive Verhalten von CoMoCat-Röhrentypen gegenüber einem angelegten Potential bestätigt. Des Weiteren zeigen alle Abbildungen, dass keine Verschiebungen der Emissionsmaxima während des Anlegens von Potentialen auftreten. Dies ist wichtig für den späteren Vergleich mit den Hybridsystemen.

7.2 Das Referenzsystem 2: CoMoCat in THF

In diesem Unterkapitel soll die vollständige Charakterisierung eines weiteren Referenzsystems vorgestellt werden. Dieses dient zu einem späteren Zeitpunkt als Bezugssystem für die CoMoCat-Hybridsysteme, welche z.T. in organischen Lösungsmitteln präpariert worden sind.

Die Besonderheit dieses Referenzsystems liegt in der Art und Weise der Zusammensetzung. Es war möglich alle CoMoCat-SWCNT-Materialien ausschließlich in dem organischen Lösungsmittel THF stabil und gut entbündelt zu suspendieren, wodurch eine Zugabe von oberflächenaktiven Molekülen nicht notwendig wurde. Eine Fremdbeeinflussung der CoMoCat-Eigenschaften aufgrund von Wechselwirkungen mit diesen Stabilisatoren konnte somit ausgeschlossen werden.

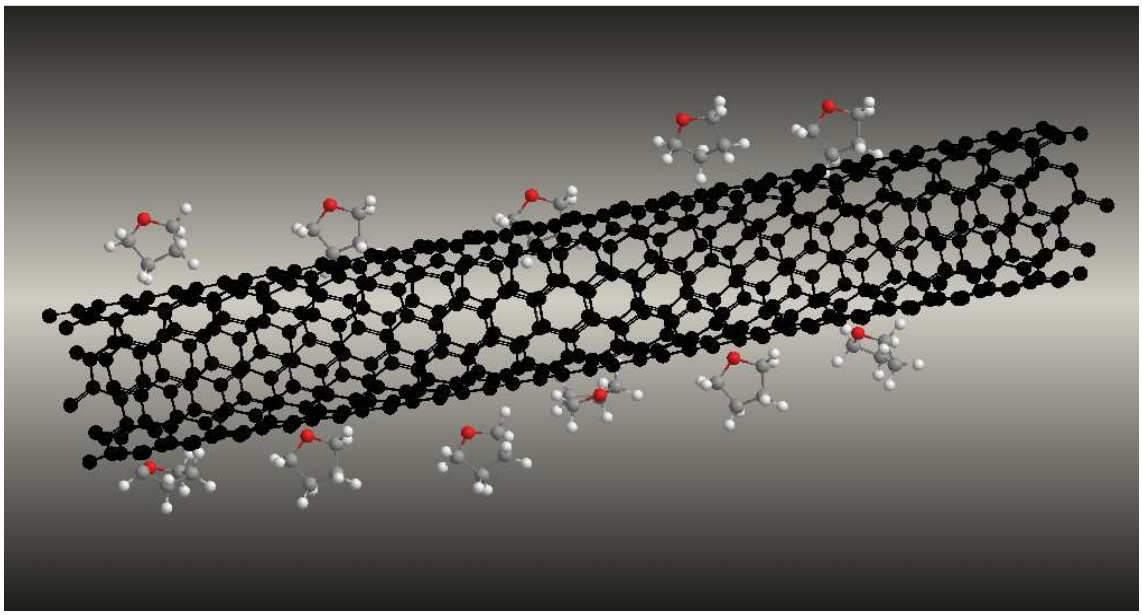


Abb. 7.2-1: *Schematische Darstellung einer (6,5)-Kohlenstoffnanoröhre, suspendiert in THF.*

Neben den standardmäßigen Charakterisierungen der Systeme mit mikroskopischen und spektroskopischen Methoden war es ebenfalls möglich eine umfassende spektroelektrochemische Betrachtung der CoMoCat-Suspension in THF mit $N(tBu)_4PF_6$ (0,05 M) durchzuführen.

7.2.1 Rasterkraftmikroskopie

Analog dem wässrigen Referenzsystem CoMoCat/SDBS in D_2O wird vor jeder spektroskopischen Untersuchung die mikroskopische Charakterisierung der CoMoCat-Suspension in THF in Form einer AFM-Messung (siehe **Abb. 7.2-2, links**) aufgezeigt. Diesbezüglich wird erneut eine CoMoCat-(Mix)-Suspension in THF stellvertretend für die beiden anderen CoMoCat-Materialen, sowohl für die Vorabbestimmung eines möglichen Entbündelungsgrades der Röhren sowie für eine Probenzusammensetzung in Hinblick auf Röhrenlängen- und Durchmesserverteilungen, herangezogen.

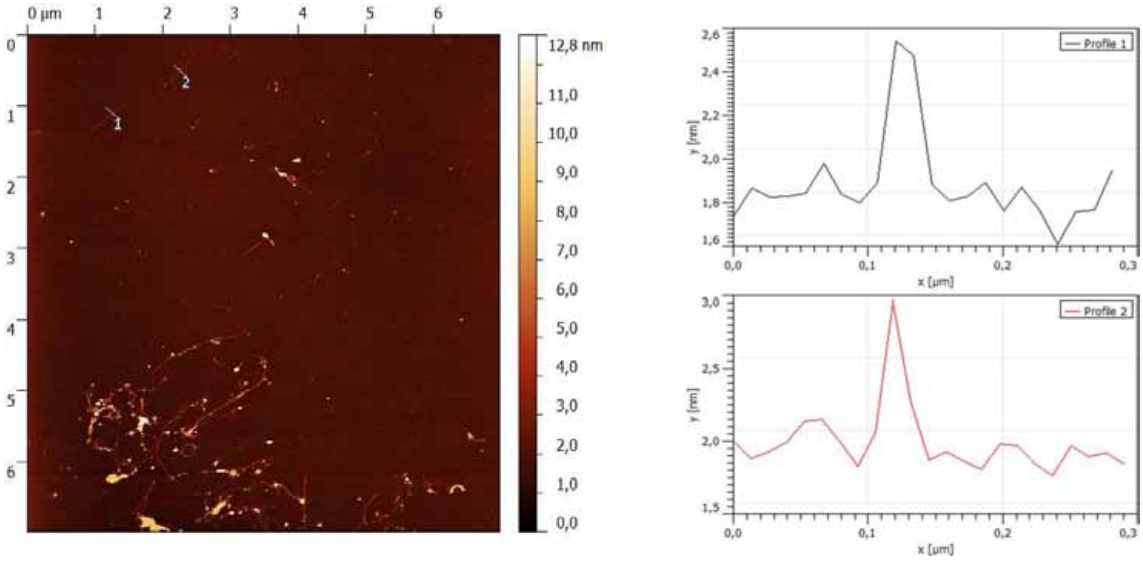


Abb. 7.2-2: *AFM Aufnahme (links) und die zugehörigen Höhenprofile (rechts) einer CoMoCat-(Mix)-Suspension in THF.*

Der AFM-Aufnahme (siehe **Abb. 7.2 2, links**) sind zweierlei Beobachtungen zu entnehmen: Zum einen vermag THF als Lösungsmittel ebenfalls eine gute Entbündelung der CoMoCat-SWCNT zu bewirken. Dies ist sehr gut im oberen Teil des AFM-Bildes (siehe **Abb. 7.2-2, links**) und in den Höhenprofilen in **Abb. 7.2-2** (**rechts**) ersichtlich, welche einer Röhre in diesem Bereich zugehörig sind. Mit einer Höhe von ca. 0,9 nm spiegelt dies erneut die bereits für CoMoCat-SWCNT angesprochene Durchmesserverteilung wider und liegt in sehr gutem Einklang mit der CoMoCat/SDBS-Suspension in D_2O, in der eine Röhre mit 0,8 nm Höhe bestimmt worden ist.

Zum anderen sind im unteren Teil der AFM-Aufnahme jedoch auch Aggregats- / Bündel-ähnliche Strukturen erkennbar, welche trotz Zentrifugation noch in der Suspension enthalten waren.

7.2.2 Stationäre Spektroskopie

Anschließend an die mikroskopische Charakterisierung erfolgen in den folgenden Unterkapiteln die umfassenden spektroskopischen wie auch spektroelektrochemischen Untersuchungen der CoMoCat-Suspension in THF.

7.2.2.1 Ramanspektroskopie

Erneut wird als erste Charakterisierungsmethode die Ramanspektroskopie für die Untersuchung der CoMoCat-Suspension in THF angewendet. Damit soll vorab ein möglicher Einfluss des Ultraschalls während der Probenpräparation überprüft werden, weil durch die Ultraschall-Behandlung Radikale im Lösungsmittel erzeugt werden können, die wiederum zusätzliche Defektstellen, in Form von sp^3-Kohlenstoffen, in der Röhrenstruktur hervorrufen können.

Diesbezüglich sind in **Abb. 9.3-9** im **Kapitel 9.3.2** die Ramanspektren von CoMoCat-(Mix) als Feststoff und CoMoCat-(Mix) als Film aus den entsprechenden THF-Suspensionen dargestellt. Aus diesen Spektren wird ersichtlich, dass die Intensität der D-Bande in dem CoMoCat-Film nur geringfügig gegenüber dem Ausgangsmaterial durch das Ultraschallen zugenommen hat und somit diese Art der Probenpräparation das π-System der Kohlenstoffnanoröhren weitestgehend nicht beeinflusst oder gar beschädigt.

Als nächstes soll das Augenmerk auf die CoMoCat-Suspensionen in THF gerichtet werden. Entsprechend sind in **Abb. 7.2-3** und im spektroskopischen Anhang in **Abb. 9.3-10** die Ramanspektren der CoMoCat-(Mix)-, CoMoCat-(6,5)- und CoMoCat-(7,6)-Suspensionen in THF abgebildet. Ergänzend dazu sind in den Tabellen **Tab. 7.2-1** und **Tab. 7.2-2** die zugehörigen Zahlenwerte aufgelistet.

Aus den relativen Intensitäten der RBM-Banden in den Spektren lässt sich ablesen, dass THF soweit ersichtlich, keine spezifische Selektivität für bestimmte Röhrentypen aufweist. Außer die bereits durch das Ausgangsmaterial CoMoCat-(6,5) und CoMoCat-(7,6) vorgegebene Anreicherung findet somit keine weitere Anreicherung von spezifischen Röhrentypen statt. Des Weiteren tritt in den Ramanspektren der THF-Suspensionen nur in geringem Maße eine Kohlenstoffnanoröhrenfluoreszenz auf, die jedoch aufgrund der Gegenwart von Bündeln in der Intensität vermindert wird. Ein Vergleich der CoMoCat-Suspensionen in THF untereinander zeigt, dass die Fluoreszenz für die CoMoCat-(Mix)-Suspension in THF relativ gesehen am stärksten ist, wohingegen diese in der CoMoCat-(7,6)-Suspension in THF fast gar nicht als Raman-Konkurrenzprozess hervortritt.

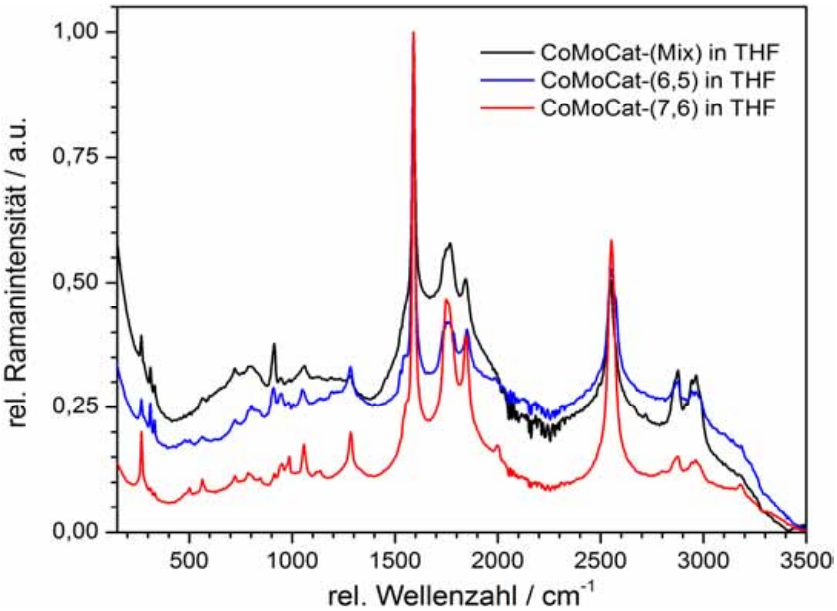


Abb. 7.2-3: *FT-Ramanspektren (λ_{Ex} = 1064 nm) der Suspensionen: CoMoCat-(Mix), CoMoCat-(6,5) und CoMoCat-(7,6) in THF.*

Anhand des Verhältnisses der Fläche der jeweiligen D-Bande relativ zur Fläche der G^+-Bande in **Tab. 7.2-2** wird ersichtlich, dass die Zahlenwerte hierfür mit 1:5,7 für die CoMoCat-(6,5)-Probe und 1:5,2 für die CoMoCat-(7,6)-SWCNT annähernd gleich sind und verglichen mit den entsprechenden Feststoffen trotz der Probenpräparation fast identisch sind. Dies ist ein guter Beleg für eine sehr gute und milde Form der Suspendierung der Röhren in THF.

Der Wert für die CoMoCat-(Mix)-Suspension in THF mit 1:12,5 aus **Tab. 7.2-1** weicht jedoch erheblich von den anderen beiden Werten ab, was auf die Gegenwart der Fluoreszenz zurückzuführen ist, die die Integration der Flächen unter der D- und G^+-Bande erschwert bzw. verfälscht.

SWCNT	$\tilde{\nu}$ (RBM) / cm^{-1}	d_{SWCNT} / nm	(n,m) [117]	$\tilde{\nu}$ (D) / cm^{-1}	$\tilde{\nu}$ (BWF/G^+) / cm^{-1}	D:G^+
CoMoCat-(Mix) in THF	267	0,89	(7,6)	1282	1528	1:12,5
	280	0,83	(7,5)		1553	(0,080)
	312	0,75	(6,5)		1591	
	331	0,70	(6,4)			

Tab. 7.2-1 *Übersicht der Ramandaten (λ_{Ex} = 1064 nm) der CoMoCat-(Mix)-Suspension in THF.*

SWCNT	$\tilde{\nu}$ (RBM) / cm^{-1}	d_{SWCNT} / nm	(n,m) [117]	$\tilde{\nu}$ (D) / cm^{-1}	$\tilde{\nu}$ (BWF/G^+) / cm^{-1}	D:G^+
CoMoCat-(6,5) in THF	267	0,89	(7,6)	1283	1527	1:5,7
	280	0,83	(7,5)		1547	(0,175)
	311	0,75	(6,5)		1590	
	331	0,70	(6,4)			
CoMoCat-(7,6) in THF	268	0,89	(7,6)	1285	---	1:5,2
	281	0,83	(7,5)		1541	(0,192)
	312	0,75	(6,5)		1591	
	332	0,70	(6,4)			

Tab. 7.2-2 *Übersicht der Ramandaten (λ_{Ex} = 1064 nm) der CoMoCat-(6,5)- und CoMoCat-(7,6)-Suspension in THF.*

7.2.2.2 UV/Vis-NIR-Absorptionsspektroskopie

Als nächstes werden die UV/Vis-NIR-Absorptionsspektren der CoMoCat-Suspensionen in THF mit Blick auf die Absorptionsmaxima sowie die Bandenform eingehender untersucht.

In **Abb. 7.2-4** sind die Absorptionsspektren entsprechend zwischen 400 und 1350 nm dargestellt. Ferner sind in **Abb. 9.3-11** im spektroskopischen Anhang (**Kapitel 9.3.2**) der sichtbare wie auch der NIR Spektralbereich der THF-Spektren abgebildet.

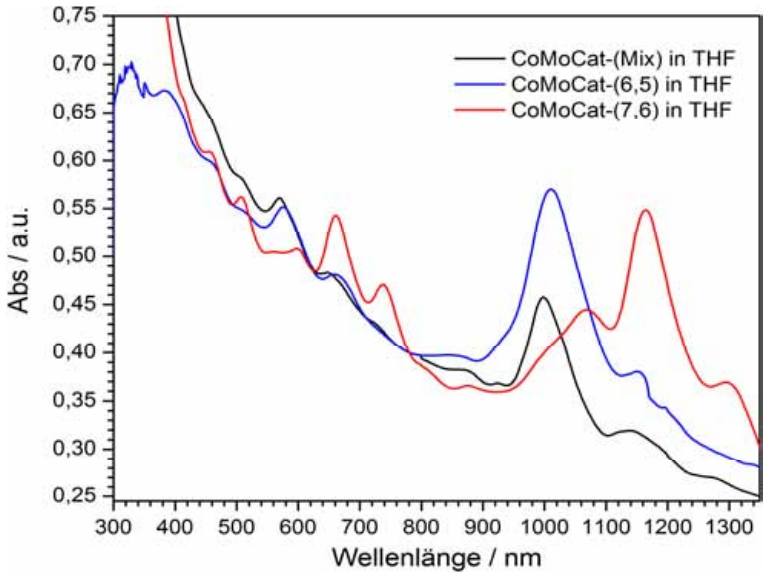


Abb. 7.2-4: *UV/Vis-NIR-Absorptionsspektren der Suspensionen: CoMoCat-(Mix), CoMoCat-(6,5) und CoMoCat-(7,6) in THF.*

(n,m)	d_{SWCNT} / nm	$\lambda_{(Mix)}$ (S_{22}) / nm	$\lambda_{(6,5)}$ (S_{22}) / nm	$\lambda_{(7,6)}$ (S_{22}) / nm	λ_{Lit} (S_{22}) / nm [6]
(6,5)	0,75	570	575	571	567
(6,4)	0,70	584	585	---	581
(8,4)	0,84	593	595	600	587
(7,5)	0,83	647	660	660	644
(7,6)	0,90	654	660	660	647
(8,6)	0,97	722	724	727	716
(8,7)	1,03	735	---	738	728
(n,m)	d_{SWCNT} / nm	$\lambda_{(Mix)}$ (S_{11}) / nm	$\lambda_{(6,5)}$ (S_{11}) / nm	$\lambda_{(7,6)}$ (S_{11}) / nm	λ_{Lit} (S_{11}) / nm [6]
(6,5)	0,75	997	1010	1005	975
(6,4)	0,70	867	863	875	873
(8,4)	0,84	1124	---	---	1113
(7,5)	0,83	1029	1048	1068	1023
(7,6)	0,90	1135	1147	1164	1122
(9,1)	0,76	923	924	---	912
(8,6)	0,97	1187	1188	1164	1172
(8,7)	1,03	1273	---	1290	1267

Tab. 7.2-3 *Zusammenfassung der Absorptionsdaten der Suspensionen: CoMoCat-(Mix), CoMoCat-(6,5) und CoMoCat-(7,6) in THF.*

Anhand der breiteren Bandenformen und der bathochromen Verschiebung der Absorptionsmaxima (siehe **Abb. 7.2-4**) gegenüber einer CoMoCat/SDBS-Suspension in D_2O sowie der AFM-Messung in Verbindung mit den geringen Fluoreszenzintensitäten in den Ramanspektren lässt sich über den Grad der Entbündelung der THF-Suspensionen sagen, dass dieser bei Weitem nicht so hoch ist, wie es für eine entsprechende SDBS-Suspension in D_2O beobachtet werden kann. So ergeben sich für die FWHM der (6,5)-Röhren in der CoMoCat-(Mix)- und CoMoCat-(6,5)-Suspension in THF ein Wert von 70 nm bzw. 105 nm sowie für die (7,6)-Röhren in der CoMoCat-(7,6)-Suspension in THF 75 nm. In **Tab. 7.2-3** sind der Übersicht halber die Absorptionsmaxima der CoMoCat-Suspensionen in THF dargelegt.

Dieser ist zu entnehmen, dass die auftretenden bathochromen Verschiebungen der Maxima bezogen auf das entsprechende CoMoCat/SDBS-System nicht nur von Suspension zu Suspension und

damit von CoMoCat-Material zu CoMoCat-Material z.T. stark variieren, sondern auch in den Bereichen der charakteristischen SWCNT-Absorptionsübergänge. Für die CoMoCat-(Mix)-Suspensionen beträgt der Mittelwert für die bathochromen Verschiebungen im Bereich der S_{11}-Übergänge 15 nm. Jedoch für die S_{22}-Übergänge ist der Mittelwert nur 2 nm. Vergleichend dazu muss für die CoMoCat-(6,5) eine weitere Differenzierung innerhalb der Röhrendurchmesser vorgenommen werden. So ergeben sich im spektralen Bereich der S_{11}-Übergänge für die Röhren (6,5) und (7,5) mit einem kleineren Röhrendurchmesser bathochrome Verschiebungen von 31 nm. Hingegen beträgt die Verschiebung für die größeren Röhren nur 13 nm. Das Gleiche gilt für die auftretenden Verschiebungen im Bereich der S_{22}-Übergänge. Für die kleineren Röhren beträgt sie 8 nm, jedoch ist diese für die größeren Röhren nur 4 nm. Entsprechendes gilt auch für die CoMoCat-(7,6)-Suspensionen. Entgegen früherer Schlussfolgerungen entbündelt THF die CoMoCat-SWCNT-Durchmesser selektiv, wobei die größeren Durchmesser einen höheren Entbündelungsgrad aufweisen als die kleineren Röhrendurchmesser. Des Weiteren weist die CoMoCat-(Mix)-Suspension in THF eine bessere Entbündelung auf, als dies für die CoMoCat-(6,5)- oder CoMoCat-(7,6)-Suspension in THF beobachtet werden kann.

7.2.2.3 NIR-Fluoreszenzspektroskopie

Im Anschluss an die UV/Vis-NIR-Absorptionsspektroskopie werden die erhaltenen Erkenntnisse mittels NIR-Emissionsspektroskopie überprüft. Dementsprechend werden erneut die erhaltenen Ergebnisse für die CoMoCat-Suspensionen in THF mit den korrespondierenden CoMoCat/SDBS-Suspensionen in D_2O verglichen.

In **Abb. 7.2-5** sind die normierten NIR-Emissionsspektren der CoMoCat-Suspensionen in THF mit Lampenanregung bei 676 nm und im spektroskopischen Anhang in **Abb. 9.3-12** mit Laseranregung bei 676 nm dargestellt. Zudem sind in **Tab. 7.2-4** die Zahlenwerte der Emissionsmaxima mit der entsprechenden Röhrenzuordnung aufgelistet.

Den Spektren ist abermals eine Verbreiterung der Banden in Verbindung mit einer bathochromen Verschiebung der Maxima zu entnehmen. Das bedeutet, dass die bathochromen Verschiebungen der Röhren mit kleineren Durchmessern erneut stärker hervortreten als die der Röhren mit größeren Durchmessern.

Eine weitere Beobachtung betrifft die Emissionsintensitäten der verschiedenen Röhren. Die Verhältnisse der Intensitäten unterscheiden sich in den THF-Suspensionen zum Teil erheblich gegenüber denen der SDBS-Suspensionen in D_2O.

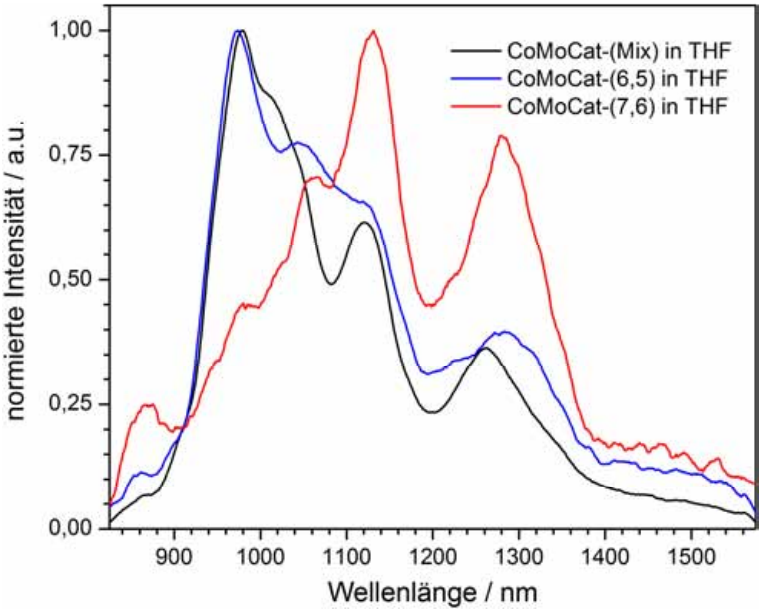


Abb. 7.2-5: *Normierte NIR-Emissionsspektren mit Lampenanregung (λ_{Ex} = 676 nm) der Suspensionen: CoMoCat-(Mix), CoMoCat-(6,5) und CoMoCat-(7,6) in THF.*

Hier tritt ein analoges Verhalten auf, wie es bereits für die Verschiebung der Maxima angesprochen worden ist, was die Fluoreszenzintensitäten der größeren Röhrentypen im Verhältnis zu den dünneren Röhren betrifft. Insbesondere in der CoMoCat-(7,6)-Suspension in THF ist dieser Effekt besonders stark ausgeprägt. So sind die Emissionsbanden der (8,7)- und der (7,6)-Röhre nahezu gleich hoch, hingegen die der (7,5)-Röhre niedriger als diese (siehe **Abb. 7.2-5**).

(n,m)	d_{SWCNT} / nm	$\lambda_{(Mix)}$ / nm (Laser)	$\lambda_{(Mix)}$ / nm (Lampe)	$\lambda_{(6,5)}$ / nm (Lampe)	$\lambda_{(7,6)}$ / nm (Lampe)	λ_{Lit} (S_{22}) / nm [6]
(6,4)	0,70	877	863	861	867	873
(9,1)	0,76	922	907	906	---	912
(8,3)	0,75	963	979	973	978	975
(7,5)	0,83	1032	1014	1043	1025	1023
(8,4)	0,84	1123	1120	1118	1107	1113
(7,6)	0,90	1135	1120	1118	1130	1122
(8,6)	0,97	1185	---	---	---	1172
(8,7)	1,03	1248	1262	1282	1280	1267

Tab. 7.2-4 *NIR-Emissionsdaten (λ_{Ex} = 676 nm) einer CoMoCat-(Mix)-, CoMoCat-(6,5)- und CoMoCat-(7,6)-Suspension in THF.*

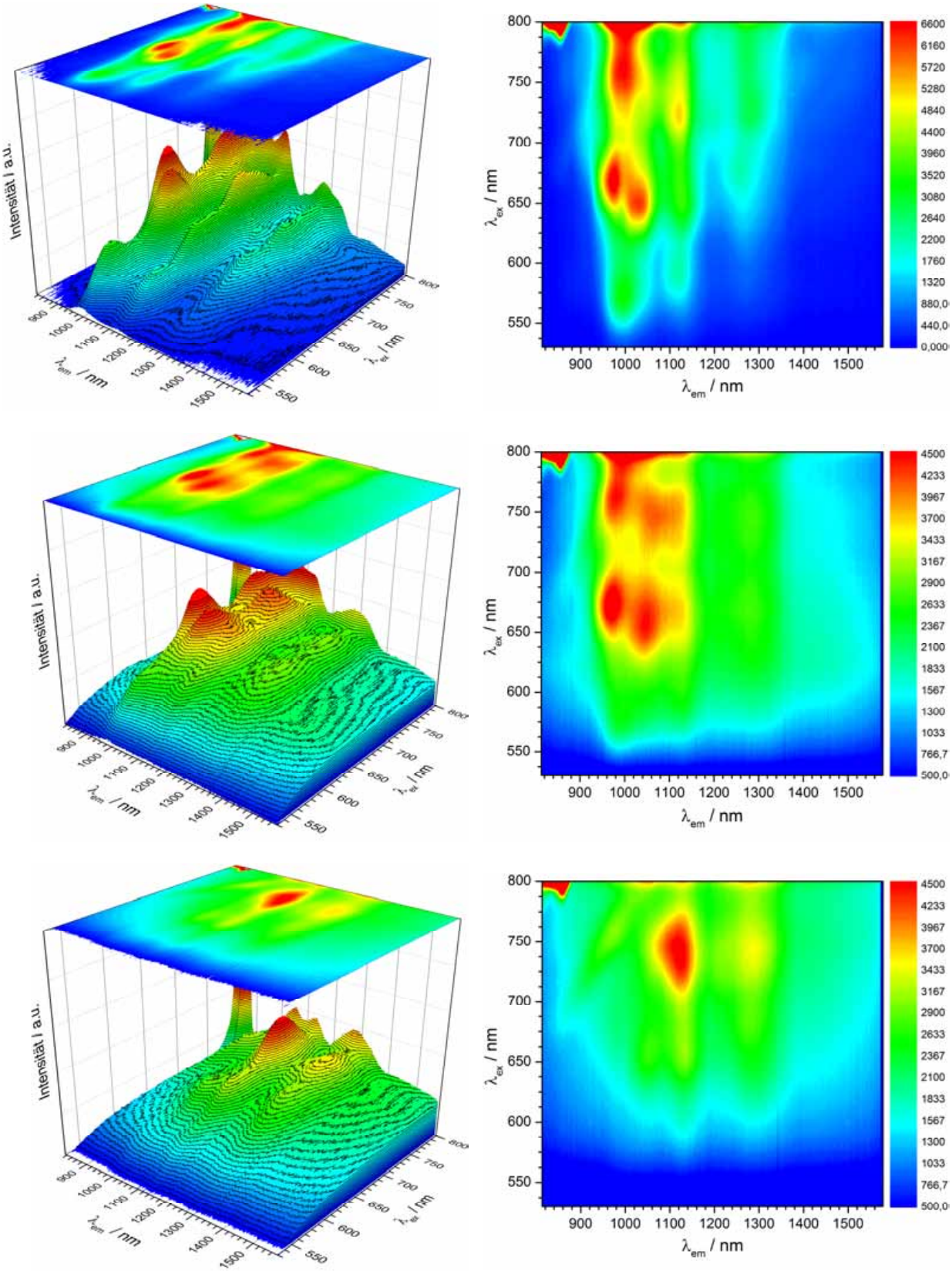


Abb. 7.2-6: *3D Darstellungen (links) und 2D Projektionen (rechts) der Suspensionen: CoMoCat-(Mix) (oben), CoMoCat-(6,5) (Mitte) und CoMoCat-(7,6) (unten) in THF.*

Für einen besseren Überblick bzgl. des Emissionsverhaltens der CoMoCat-Suspensionen in THF sind in **Abb. 7.2-6** alle 3D-NIR Emissionsspektren zum einen als 3D Darstellungen und zum anderen daneben als 2D Projektionen dargestellt. Darin werden die eben angesprochenen Effekte der Veränderung der Emissionsintensitätsverhältnisse sowie die insgesamt verringerten Fluoreszenzintensitäten aller CoMoCat-SWCNT-Proben in Vergleich mit den CoMoCat/SDBS-Suspensionen in D_2O deutlich ersichtlich.

Alle diese Beobachtungen stehen sehr gut im Einklang mit den zuvor erhaltenen Ergebnissen der AFM, Raman- und Absorptionsmessungen. So sind in reinem THF als Lösungsmittel die CoMoCat-SWCNT sehr gut suspendiert, jedoch erfolgt die Entbündelung der Röhren durch das THF stark unterschiedlich. Die größeren Röhrendurchmesser sind dementsprechend besser separiert als es für die kleineren Durchmesser zu beobachten ist, welche verstärkt noch in kleineren Bündeln vorliegen.

7.2.3 fs transiente Absorptionsspektroskopie (TA)

Bevor die spektroelektrochemische Methodik betrachtet wird, sollen in diesem Unterkapitel die exzitonischen Zustände der CoMoCat-Suspensionen in THF mittels zeitaufgelöster fs transiente Absorptionsspektroskopie untersucht werden.

Hierfür sind in **Abb. 7.2-7** die entsprechenden fs transiente Absorptionsspektren aller CoMoCat-Suspensionen in THF mit Anregungspulsen von 387 nm im spektralen NIR-Bereich dargestellt. Die fs transiente Absorptionsspektren der CoMoCat-Suspensionen in THF mit 387 nm Anregung im sichtbaren Spektralbereich werden im spektroskopischen Anhang in **Abb. 9.3-13** gezeigt. In **Abb. 7.2-8** ist der Vergleich der Kinetiken untereinander dargestellt. Des Weiteren sind in **Tab. 7.2-5** die multiexponentiell gefitteten Lebenszeiten der erzeugten Exzitonen aufgelistet.

Aus den fs transiente Absorptionsspektren wird ersichtlich, dass diese ebenfalls wie die Absorptionsspektren zum einen eine gewisse spektrale Verbreiterung aufweisen und somit die in den CoMoCat/SDBS-Suspensionen in D_2O enthaltenen Feinstrukturen verloren gegangen sind und zum anderen sind die ausgebildeten Minima gegenüber denen der SDBS-Suspensionen um bis zu 30 nm bathochrom verschoben.

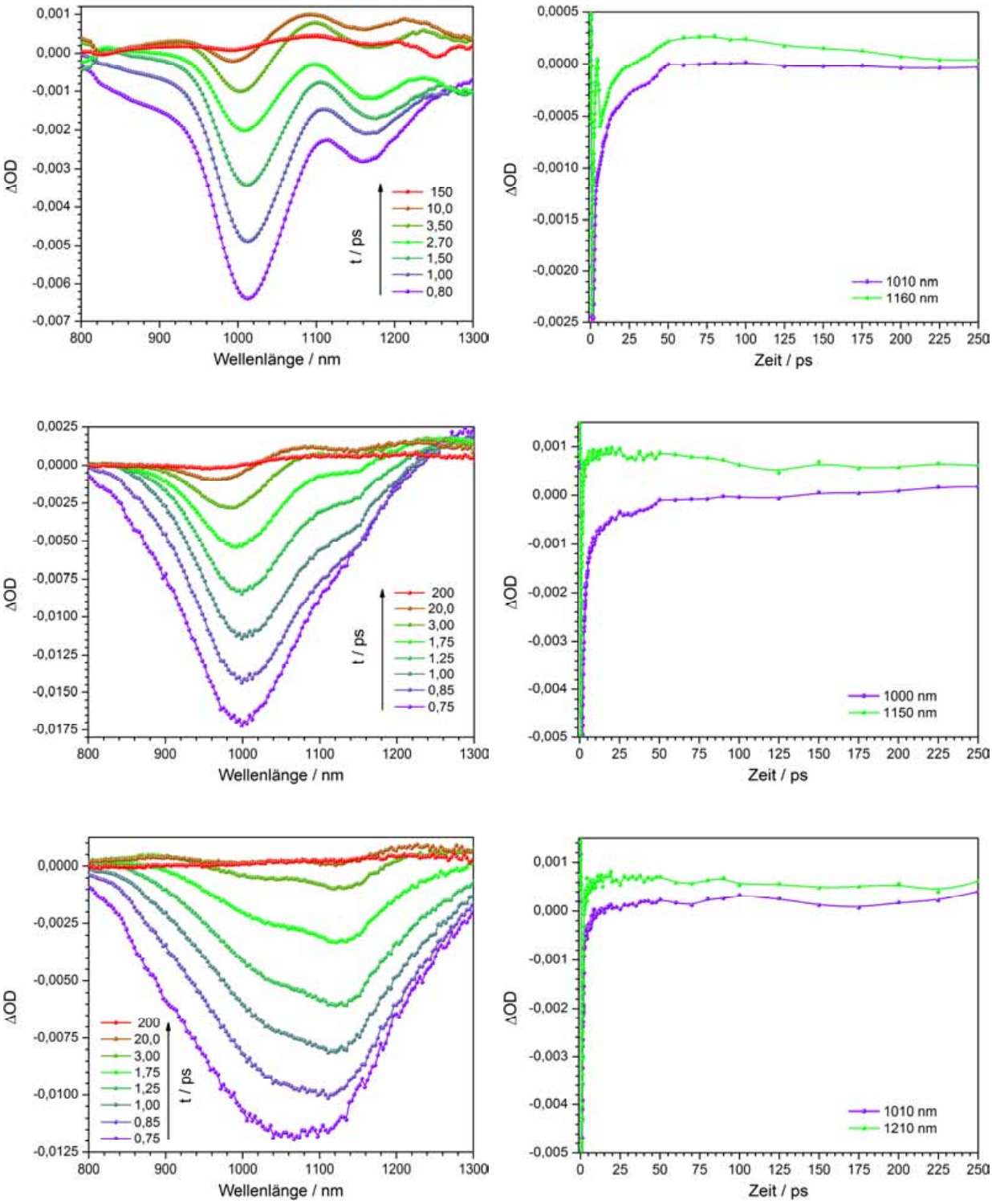


Abb. 7.2-7: *fs transiente Absorptionsspektren (λ_{Ex} = 387 nm, P = 200 nJ) im NIR (links) und die zugehörigen Kinetiken (rechts) der Suspensionen: CoMoCat-(Mix) (oben), CoMoCat-(6,5) (Mitte) und CoMoCat-(7,6) in THF (unten).*

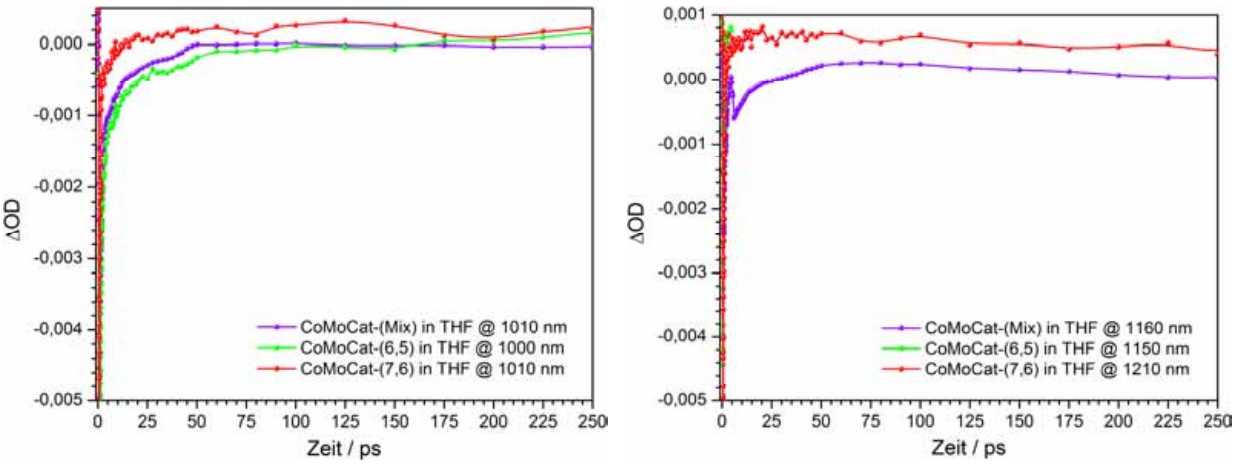

ΔOD
Zeit / ps
CoMoCat-(Mix) in THF @ 1010 nm
CoMoCat-(6,5) in THF @ 1000 nm
CoMoCat-(7,6) in THF @ 1010 nm
CoMoCat-(Mix) in THF @ 1160 nm
CoMoCat-(6,5) in THF @ 1150 nm
CoMoCat-(7,6) in THF @ 1210 nm

Abb. 7.2-8: *Vergleich der Kinetiken der fs transiente Absorptionsspektren (λ_{Ex} = 387 nm, P = 200 nJ) der Suspensionen: CoMoCat-(Mix), CoMoCat-(6,5) und CoMoCat-(7,6) in THF bei verschiedenen Minima.*

Eine dem Trend analoge Beobachtung lässt sich auch bei der Untersuchung der Dynamiken feststellen. So erfolgt die Rekombination der erzeugten Exzitonen in den CoMoCat-Suspensionen in THF viel schneller und spiegelt sich entsprechend in dem Wert für die CoMoCat-(Mix)-Suspension in THF mit 15 ps deutlich wider (siehe **Tab. 7.2-5**). Vergleichend dazu ist die Rekombination in einer CoMoCat-(Mix)/SDBS-Suspension in D_2O mit 45 ps um das 3-fache langsamer.

Die Exzitonenrekombination ist in den anderen beiden THF-Suspensionen mit 9 ps für die CoMoCat-(6,5)-Suspension in THF bzw. 10 ps für die CoMoCat-(7,6)-Suspension in THF nochmals kürzer als in der CoMoCat-(Mix)-Suspension in THF.

	(n,m)	d_{SWCNT} / nm	λ / nm	λ_{Ex} / nm	P / nJ	τ(1) / ps	τ(2) / ps	τ(3) / ps	χ^2
CoMoCat-(Mix)	(6,5)	0,75	1010	387	200	0,20	1,05	15,82	0,96
	(7,6)	0,90	1160	387	200	0,21	1,10	---	0,95
CoMoCat-(6,5)	(6,5)	0,75	1000	387	200	0,24	0,95	9,70	1,00
	(7,6)	0,90	1150	387	200	---	0,53	4,70	1,00
CoMoCat-(7,6)	(6,5)	0,75	1010	387	200	0,20	0,66	10,52	1,00
	(7,6)	0,90	1210	387	200	---	0,76	---	1,00

Tab. 7.2-5 *Abklingzeiten der Suspensionen: CoMoCat-(Mix) (oben), CoMoCat-(6,5) (Mitte) und CoMoCat-(7,6) in THF (unten).*

Allen Suspensionen gemein ist jedoch abermals eine sehr kurze Zeitkomponente mit ca. 200 fs und eine „mittlere“ Zeitkomponente zwischen 0,7 ps für die CoMoCat-(7,6)-Suspension in THF bzw. 1 ps für die beiden anderen THF-Suspensionen, welche auch in den korrespondierenden CoMoCat/SDBS- Suspensionen in D_2O auftreten und den Relaxationen der Bündel zugeordnet werden können.

Zusammenfassend für die Charakterisierung der CoMoCat-Suspensionen in THF mittels zeitaufgelöster fs transiente Absorptionsspektroskopie lässt sich sagen, dass erneut sowohl anhand der spektralen Signaturen als auch an den ermittelten Zeiten der S_{11}-Exzitonenrelaxationen die Anwesenheit von Bündeln in den THF-Suspensionen bestätigt werden konnte.

7.2.4 Spektroelektrochemie

Um die Charakterisierung der CoMoCat-Suspensionen in THF abzuschließen, werden in den folgenden Unterkapiteln die Änderungen der optischen Eigenschaften einer CoMoCat-(Mix)-Suspension in THF in Abhängigkeit verschiedener angelegter Potentiale mit Hilfe der UV/Vis-NIR-Absorptions-, FT-Raman- und NIR-Emissionsspektroskopie eingehender untersucht.

Die Wahl einer CoMoCat-(Mix)-Suspension in THF als quasi „Modellsystem“ liegt darin begründet, dass diese Suspension die beste Entbündelung aller CoMoCat-Suspensionen in THF aufweist. Des Weiteren ist damit auch die Vergleichbarkeit mit den vorherigen Spektroelektrochemie-Messungen gewährleistet, welche ebenfalls an einer CoMoCat-(Mix)-Suspension durchgeführt worden sind. Die CoMoCat-(Mix)-Suspension in THF mit $N(tBu)_4PF_6$ (0,05 M) ist für die spektroelektrochemischen Untersuchungen dementsprechend nach der beschriebenen Methode in **Kapitel 5.3.1** präpariert worden.

7.2.4.1 UV/Vis-NIR-Absorption-Spektroelektrochemie

In **Abb. 7.2-9** sind die differentiellen Spektren der UV/Vis-NIR-Absorption-Spektroelektrochemie-Messung der CoMoCat-(Mix)-Suspension in THF mit $N(tBu)_4PF_6$ (0,05 M) als 3D Darstellung (**links**) und 2D Projektion (**rechts**) über 4 Zyklen zwischen +1,0 und -1,0 V vs. Ag-Draht dargestellt. Hierbei zeigen die oberen Darstellungen die Vergrößerung des Vis-Bereiches zwischen 300 und 800 nm bzw. die unteren Abbildungen die Vergrößerung der NIR-Region zwischen 800 und 1350 nm. Zudem sind in **Abb. 7.2-10** die differentielle Spektren eines Zyklus abgebildet und in **Abb. 7.2-11** die Änderungen ausgewählter CoMoCat-Absorptionsbanden über 4 Zyklen zwischen +1,0 und -1,0 V vs. Ag-Draht als Funktion des angelegten Potential.

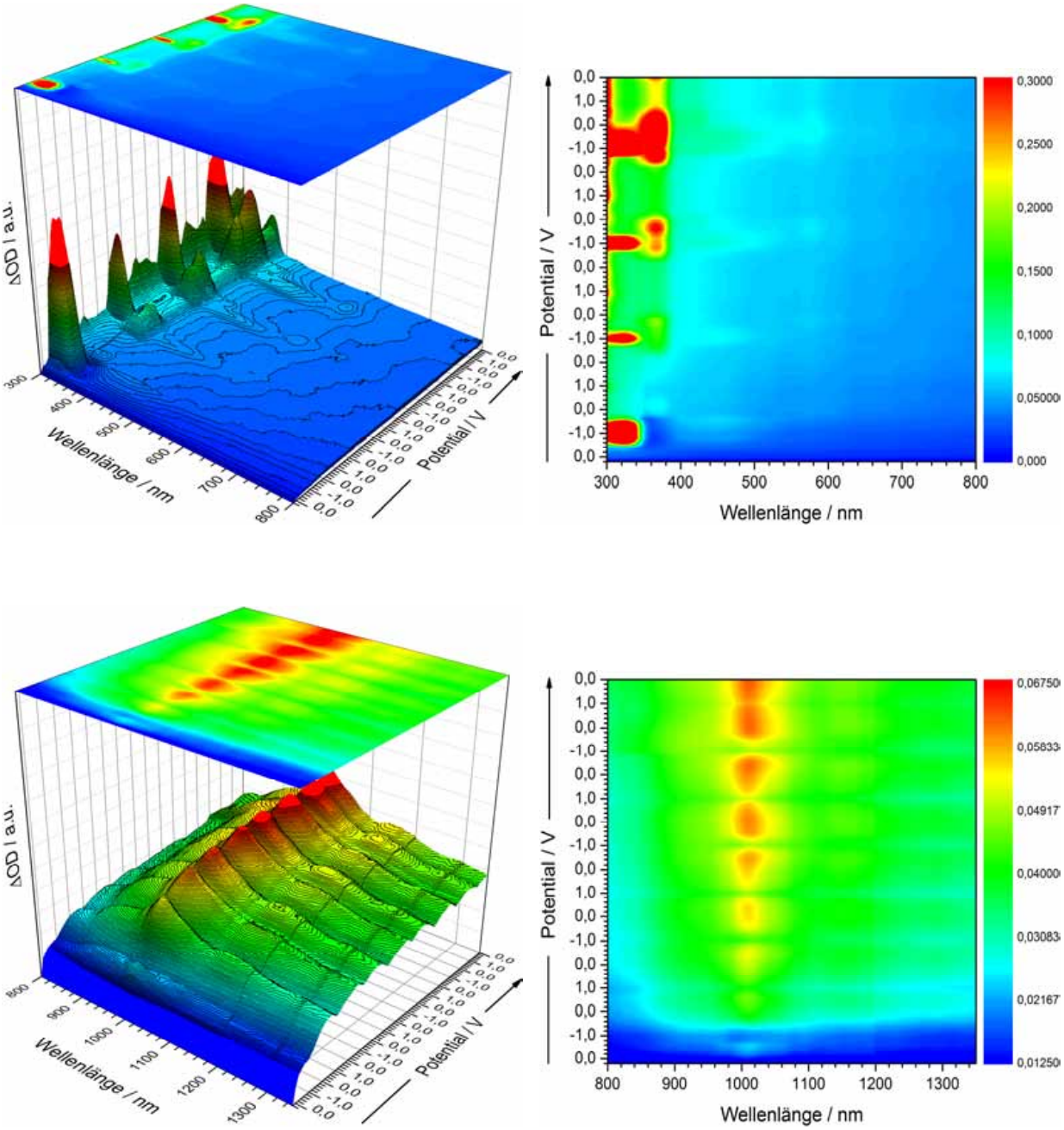


Abb. 7.2-9: *Differentielle Spektren der UV/Vis-NIR-Absorption-Spektroelektrochemie-Messung der CoMoCat-(Mix)-Suspension in THF mit $N(tBu)_4PF_6$ (0,05 M) mit Fokus auf den sichtbaren Spektralbereich (oben) und die NIR-Region (unten) als 3D Darstellung (links) und 2D Projektion (rechts) über 4 Zyklen zwischen +1,0 und -1,0 V vs. Ag-Draht.*

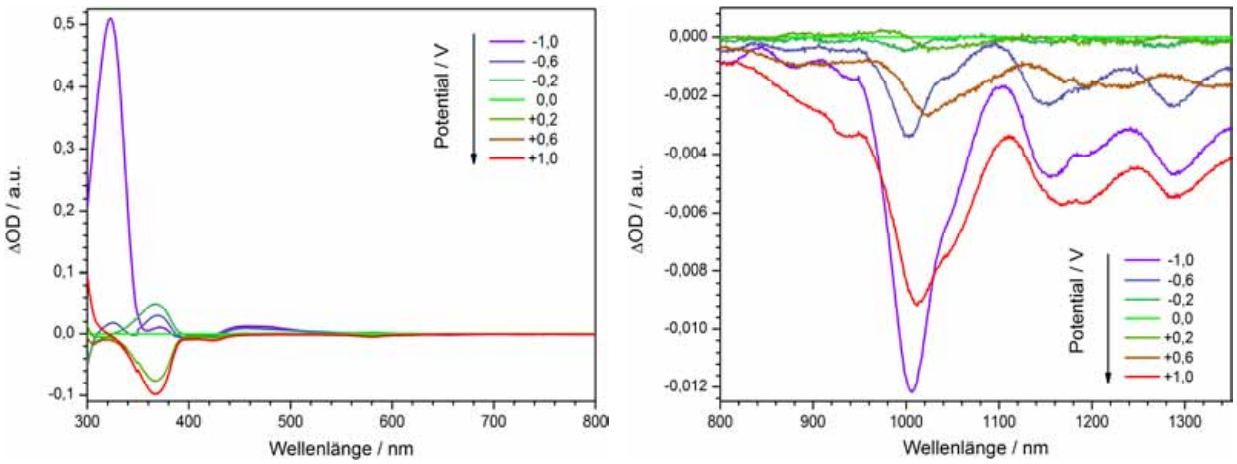


Abb. 7.2-10: *Differentielle Spektren der UV/Vis-NIR-Absorption-Spektroelektrochemie-Messung des Systems CoMoCat-(Mix) in THF mit $N(tBu)_4PF_6$ (0,05 M) mit zunehmenden oxidativen Potentialen vs. Ag-Draht.*

Potential	(6,5)	(12,1)	(11,3)	(8,7)	(9,7)	(9,8)	(12,5)
0,0 V	870	925	998	1035	1145	1185	1278
-1,0 V	877	932	1006	1040	1155	1193	1290
+1,0 V	---	936	1015	1048	1163	1200	1296

Tab. 7.2-6 *Absorptionsmaxima bei unterschiedlichen angelegten Potentialen.*

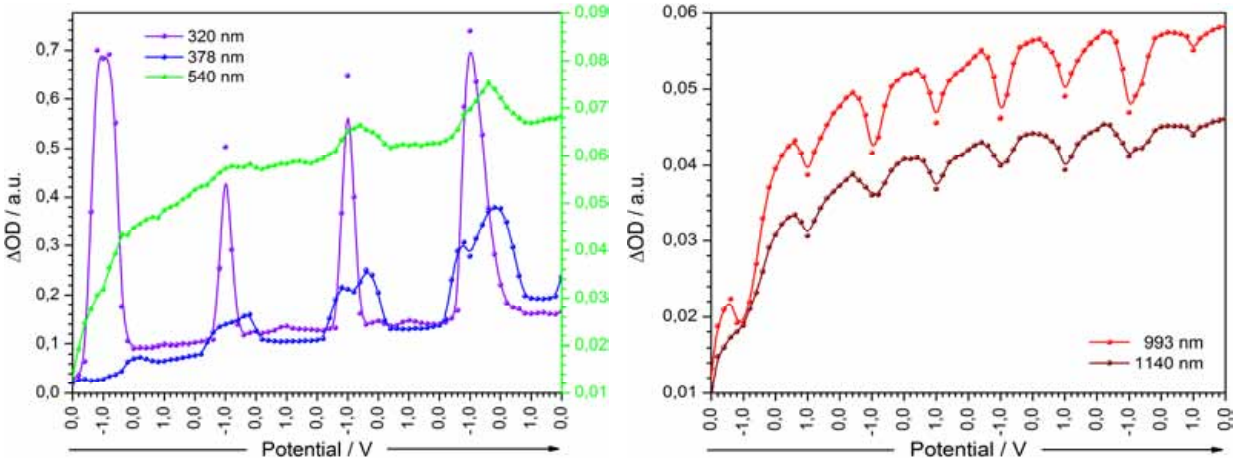


Abb. 7.2-11: *Potentialabhängigkeit von Absorptionsbanden der UV/Vis-NIR-Absorption-Spektroelektrochemie-Messung des Systems CoMoCat-(Mix) in THF mit $N(tBu)_4PF_6$ (0,05 M) im Sichtbaren (links) und NIR (rechts) über 5 Zyklen zwischen +1,0 und -1,0 V vs. Ag-Draht.*

Die differentiellen UV/Vis-NIR-Absorption-Spektroelektrochemiespektren zeigen, dass sich die Signaturen der CoMoCat-SWCNT im Vis- und NIR-Bereich, somit im Bereich der optischen S_{22}- und S_{11}-Übergänge, gegenüber dem UV-Bereich bei Anlegen eines Potential stark unterschiedlich verhalten. So ergeben sich Absorptionsmaxima der CoMoCat-SWCNT für die S_{22}- und S_{11}-Übergänge analog zur Spektroelektrochemie-Messung der CoMoCat/SDBS-Suspension in D_2O ausschließlich bei einem angelegten Potential von 0,0 V vs. Ag-Draht. Andernfalls wird das Fermi-Niveau durch das elektrochemische Dotieren entsprechend dem angelegten Potential verschoben und die Besetzungszustände verändert, was eine Minimierung der Übergangswahrscheinlichkeit und somit der Absorbanz dieser Übergänge zur Folge hat.

Für den Spektralbereich, beginnend bei 480 nm bis in den UV-Bereich zeichnet sich unter oxidativen Bedingungen ein analoges Bild ab. Nämlich die Verringerung der Absorbanz wie in der Vis- und NIR-Region. Wird das angelegte Potential jedoch zu Gunsten reduktiver Bedingungen verändert, so bilden sich zwischen -0,6 und -0,8 V vs. Ag-Draht neue Absorptionsmaxima bei 460 und 380 nm aus, wohingegen das neue globale Hauptmaximum bei 320 nm erst ab einem Potential von -1,0 V vs. Ag-Draht auftritt.

In dieser Region treten jedoch elektronische Übergänge auf, welche sich von den zuvor beobachteten elektronischen Übergängen der halbleitenden Röhren stark unterscheiden. So erfolgt im Absorptionsbereich zwischen 645 und 440 nm (1,9 und 2,8 eV) [150] die Anregung der optischen M_{11}-Übergänge der metallischen SWCNT. Hingegen im UV-Bereich zwischen 325 und 155 nm (3,8 und 8,0 eV) erfahren die π-Elektronen des konjugierten π-Systems der Kohlenstoffnanoröhren eine direkte Anregung, wodurch es zu einer entsprechenden π-Plasmonen-Anregung aller Röhren kommt.[150]

Die Ursprünge der Abweichung des optischen Verhaltens der CoMoCat-SWCNT in diesem Spektralbereich in Gegenwart reduktiver Potentiale gegenüber den zu erwartenden Absorptionsabnahmen sind bis zu diesem Zeitpunkt jedoch nicht vollständig geklärt, was eine Interpretation dieses Effektes unmöglich macht.

Eine weitere Beobachtung bei der Analyse der differentiellen UV/Vis-NIR-Absorption-Spektroelektrochemiespektren ist das Auftreten von Verschiebungen der Absorptionsminima im NIR bei unterschiedlich angelegten Potentialen (siehe **Abb. 7.2-10**). So ist das Absorptionsminimum bei +1,0 V vs. Ag-Draht stets um ca. 8 nm bathochrom zu dem Absorptionsminimum bei -1,0 V vs. Ag-Draht verschoben (siehe **Tab. 7.2-6**). Diese Verschiebungen treten jedoch nicht für den Bereich der S_{22}-Übergänge auf.

Eine Betrachtung der Reversibilität der erhaltenen Signaländerungen während der durchgeführten Redoxzyklen zeigt, dass die zu erwartende Pseudoreversibilität der Absorbanzänderungen für die CoMoCat-(Mix)-Suspension in THF gleich der CoMoCat/SDBS-Suspension in DMSO bereits nach dem ersten vollständigen Redoxzyklus ausgebildet ist (siehe **Abb. 7.2-11**). Dies kann analog der Argumentation in **Kapitel 7.1.4.1** einerseits auf einen möglichen Sauerstoffeffekt durch die Anwesenheit von Restsauerstoff an der Elektrodenoberflächen und innerhalb der Suspension und andererseits auf die Lösungsmittelkoordination in Verbindung mit der Ausbildung der Schichten vor der Arbeitselektrode zurückgeführt werden.

7.2.4.2 Raman-Spektroelektrochemie

An die spektroelektrochemische Charakterisierung mittels UV/Vis-NIR-Absorptionsspektroskopie anschließend wird im Folgenden die CoMoCat-(Mix)-Suspension in THF mit $N(tBu)_4PF_6$ (0,05 M) mit Hilfe der FT-Ramanspektroskopie mit 1064 nm Anregungswellenlänge untersucht. Hierfür sind in **Abb. 7.2-12** die differentiellen Spektren der FT-Raman-Spektroelektrochemie-Messung als 3D Darstellung (**links**) und 2D Projektion (**rechts**) über 3 Zyklen zwischen -1,0 und +1,0 V vs. Ag-Draht aufgezeigt.

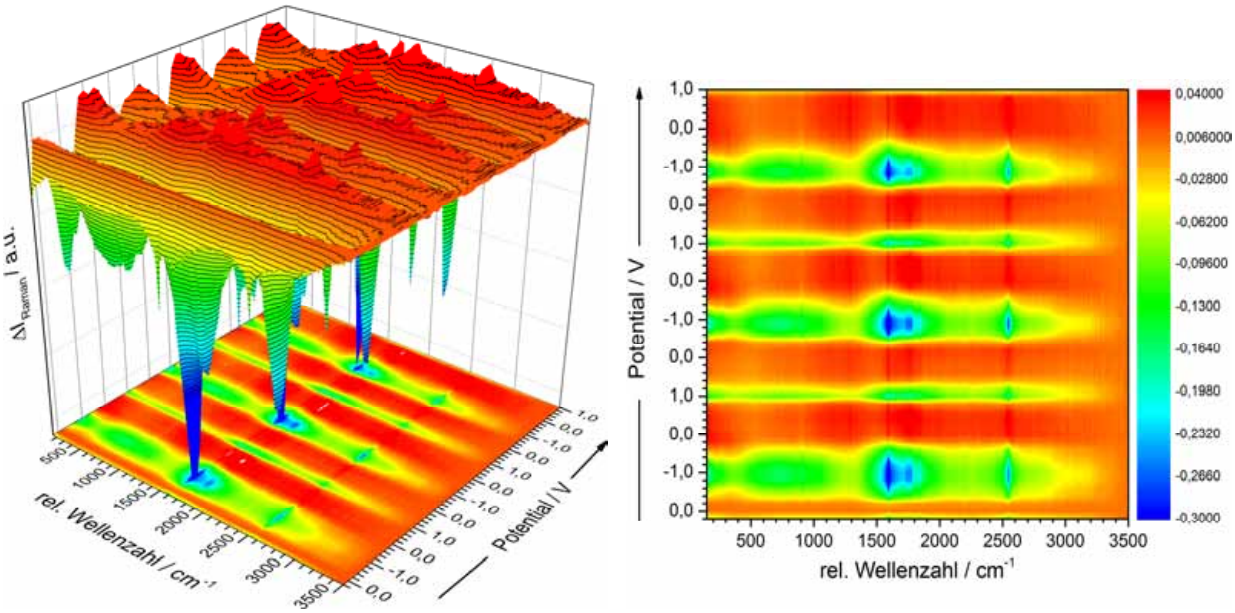


Abb. 7.2-12: *Differentielle Spektren einer FT-Raman-Spektroelektrochemie-Messung (λ_{Ex} = 1064 nm) des Systems CoMoCat-(Mix) in THF mit $N(tBu)_4PF_6$ (0,05 M) als 3D Darstellung (links) und 2D Projektion (rechts) über 3 Zyklen zwischen -1,0 und +1,0 V vs. Ag-Draht.*

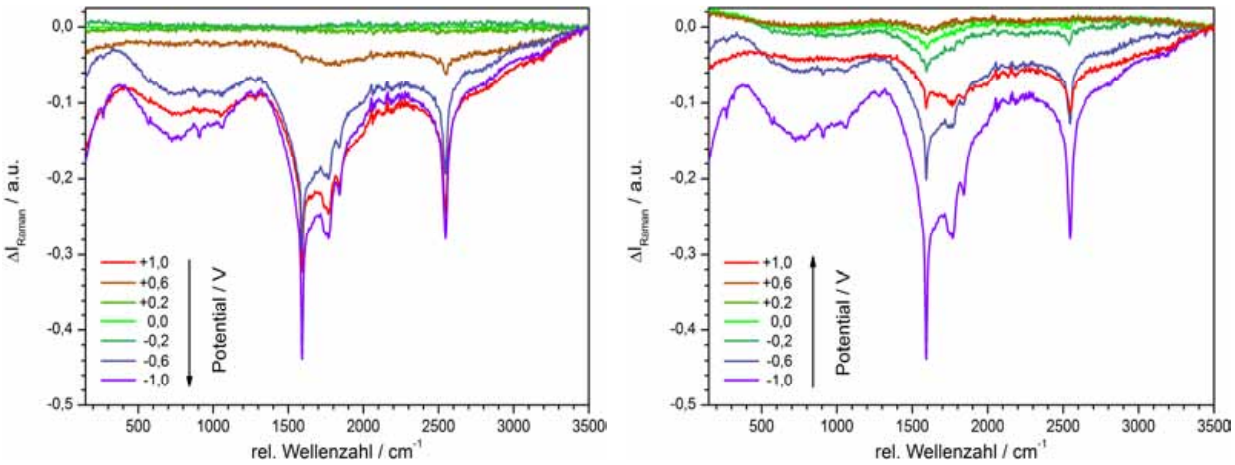


Abb. 7.2-13: *Differentielle Spektren einer FT-Raman-Spektroelektrochemie-Messung (λ_{Ex} = 1064 nm) des Systems CoMoCat-(Mix) in THF mit $N(tBu)_4PF_6$ (0,05 M) mit zunehmenden reduktiven Potentialen (links) und zunehmenden oxidativen Potentialen (rechts) vs. Ag-Draht.*

Des Weiteren sind in **Abb. 7.2-13** die differentiellen Spektren über einen Zyklus zwischen +1,0 und -1,0 V vs. Ag-Draht zur Verdeutlichung der Veränderungen der Ramanintensitäten bei unterschiedlichen angelegten Potentialen und zur Überprüfung möglicher auftretender Verschiebungen dargestellt. Ergänzend dazu sind im spektroskopischen Anhang in **Abb. 9.3-15** diese differentiellen Spektren über einen Zyklus zwischen +1,0 und -1,0 V vs. Ag-Draht als 3D Darstellung bzw. 2D Projektion aufgezeigt. Diesbezüglich ist in **Abb. 7.2-14** die Potentialabhängigkeit der SWCNT-charakteristischen Ramanbanden der CoMoCat-(Mix)-Suspension in THF mit $N(tBu)_4PF_6$ (0,05 M) über 3 Zyklen zwischen +1,0 und -1,0 V vs. Ag-Draht abgebildet.

Anhand der differentiellen Spektren der FT-Raman-Spektroelektrochemie-Messung in **Abb. 7.2-12** und in **Abb. 7.2-13** ist abermals die Tatsache ablesbar, dass die charakteristischen SWCNT-Signaturen bei einem angelegten elektrochemischen Potential, sei es oxidativ oder reduktiv, aufgrund der verminderten Übergangswahrscheinlichkeiten verloren gehen. Dies bedeutet im Falle der Ramanmessung, dass die Resonanzbedingungen für die CoMoCat-SWCNT verändert werden, da die Fermi-Niveaus der Röhren durch die elektrochemische Dotierung verschoben werden und letztendlich somit die Ramanintensitäten analog den Absorbanzen abnehmen. Dieses elektrochemische Dotieren ist erneut relativ reversibel, wie es sehr gut aus der Potentialabhängigkeit von selektierten Ramanbanden (RBM, D- und G^+-Bande) in **Abb. 7.2-14** ersichtlich wird.

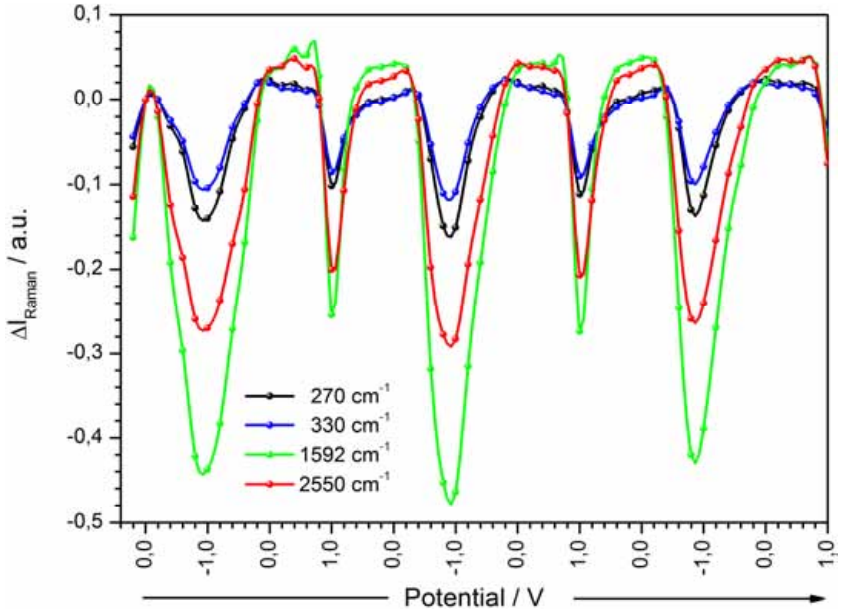


Abb. 7.2-14: *Potentialabhängigkeit von Ramanbanden (λ_{Ex} = 1064 nm) des Systems CoMoCat-(Mix) in THF mit $N(tBu)_4PF_6$ (0,05 M) über 3 Zyklen zwischen +1,0 und -1,0 V vs. Ag-Draht.*

7.2.4.3 NIR-Emission-Spektroelektrochemie

Um die spektroelektrochemische Charakterisierung der CoMoCat-(Mix)-Suspension in THF mit $N(tBu)_4PF_6$ (0,05 M) und damit auch die Gesamtcharakterisierung des CoMoCat Referenzsystems in THF abzuschließen, wird in diesem Unterkapitel der Einfluss des angelegten elektrochemischen Potentials auf das Emissionsvermögen der CoMoCat-SWCNT betrachtet. Um eine gute spektrale Auflösung der SWCNT-Fluoreszenzbanden zu gewährleisten und etwaige auftretende Verschiebungen der Emissionsmaxima klar zu erfassen, ist ein Krypton Laser mit 676 nm Anregungswellenlänge verwendet worden.

In **Abb. 7.2-15** sind die differentiellen Spektren der NIR-Emission-Spektroelektrochemie-Messung der CoMoCat-(Mix)-Suspension in THF mit $N(tBu)_4PF_6$ (0,05 M) sowohl als 3D Darstellung (**links**) und 2D Projektion (**rechts**) als auch in **Abb. 7.2-16** als einfache differentielle Spektren über einen Zyklus zwischen -1,0 und +1,0 V vs. Ag-Draht dargestellt.

Wie diesen differentiellen Spektren zu entnehmen ist, so verändern sich die Fluoreszenzintensitäten analog zu den Absorbanzen sowie den Ramanintensitäten durch Anlegen von elektrochemischen Potentialen. Unter oxidativen wie auch reduktiven Bedingungen vs. Ag-Draht verringern sich die Intensitäten annähernd gleich stark. Erneut kann kein selektives Verhalten von CoMoCat-Röhrentypen gegenüber einem angelegten Potential beobachtet werden.

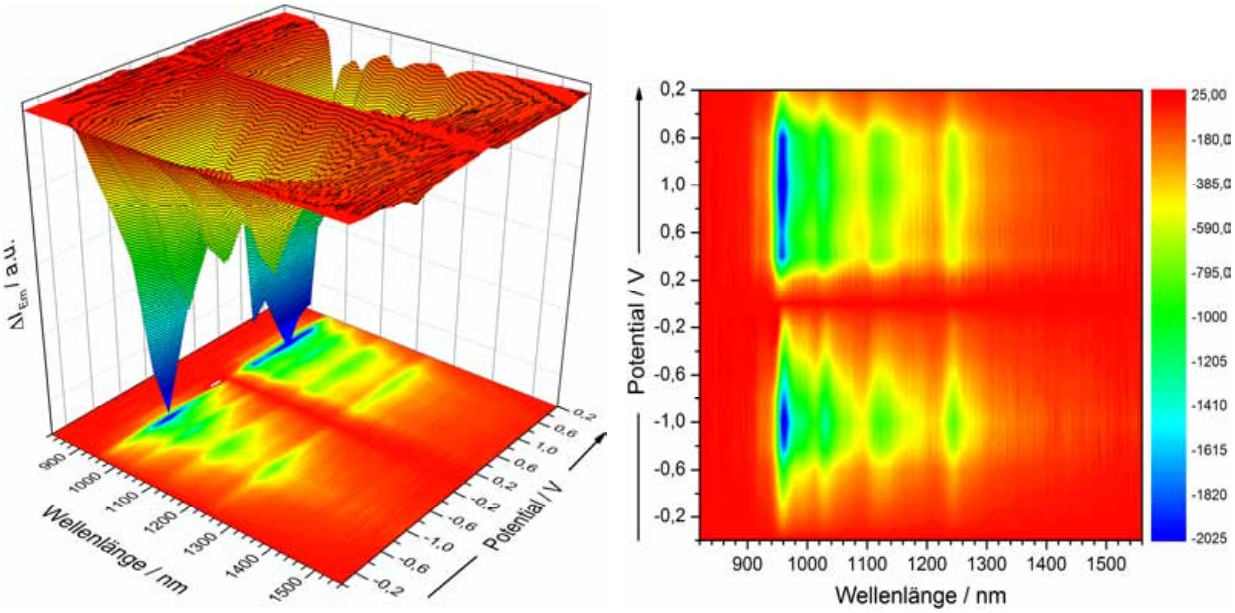


Abb. 7.2-15: *Differentielle Spektren der NIR-Emission-Spektroelektrochemie-Messung (λ_{Ex} = 676 nm) des Systems CoMoCat-(Mix) in THF mit $N(tBu)_4PF_6$ (0,05 M) als 3D Darstellung (links) und 2D Projektion (rechts) über 1 Zyklus zwischen +1,0 und -1,0 V vs. Ag-Draht.*

Bei einer genaueren Betrachtung der Lage der differentiellen NIR-Emissionsminima (siehe **Tab. 7.2-7**) wird ersichtlich, dass diese Minima je nach Art des angelegten Potentials, ob reduktive Bedingungen oder oxidative, z.T. gegenüber dem Spektrum bei 0,0 V verschoben sind. So treten bei Potentialen < 0 V vs. Ag-Draht bathochrome Verschiebungen von bis zu 4 nm auf, hingegen werden bei Potentialen > 0 V vs. Ag-Draht sehr kleine hypsochrome Verschiebungen von bis zu 2 nm beobachtet (siehe **Tab. 7.2-7**).

Insgesamt beträgt die Verschiebung im Durchschnitt 5 nm, wenn die NIR-Emissionsspektren der Potentialmaxima von +1,0 und -1,0 V vs. Ag-Draht als Vergleich untereinander herangezogen werden.

Potential	(6,4)	(9,4)	(8,3)	(6,5)	(7,5)	(7,6)	(8,6)	(8,7)
0,0 V	880	923	962	988	1030	1122	1185	1246
-1,0 V	882	930	965	992	1033	1127	1187	1248
+1,0 V	878	921	960	987	1031	1122	1185	1246

Tab. 7.2-7 *Emissionsmaxima bei unterschiedlichen angelegten Potentialen.*

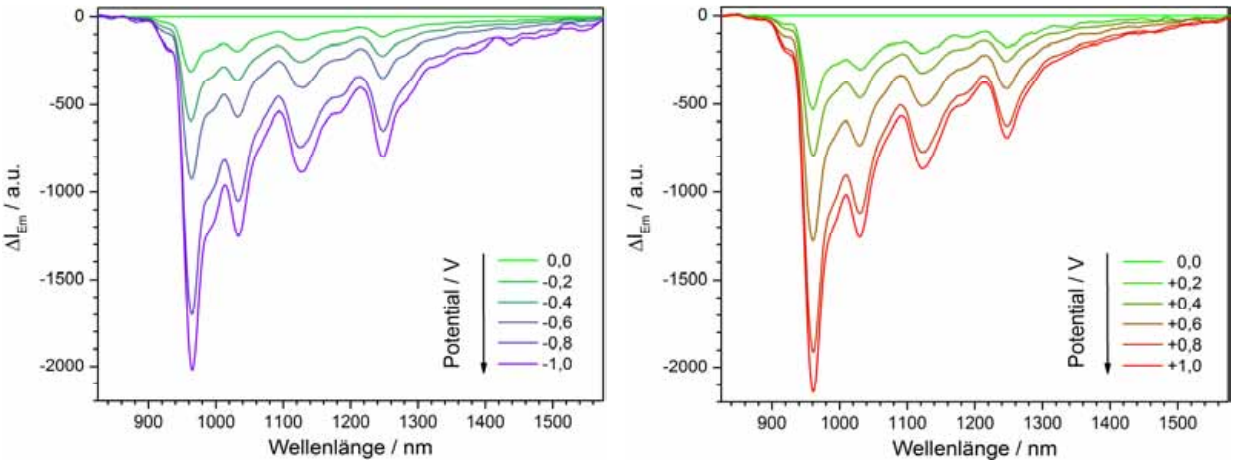


Abb. 7.2-16: *Differentielle Spektren der NIR-Emission-Spektroelektrochemie-Messung (λ_{Ex} = 676 nm) des Systems CoMoCat-(Mix) in THF mit $N(tBu)_4PF_6$ (0,05 M) mit zunehmenden reduktiven Potentialen (links) und zunehmenden oxidativen Potentialen (rechts) vs. Ag-Draht.*

7.3 Das Nanohybridsystem: CoMoCat/Perylendiimid

Perylentetracarbonsäurediimid, oder auch kurz als Perylendiimid (PDI) bezeichnet, ist in der Wissenschaft wie auch in der Industrie ein oft verwendeter Farbstoff oder Farbpigment.[151] Neben der Funktion als Farbpigment in der Automobilindustrie finden Perylen-Derivate aufgrund ihrer hohen Elektronenaffinität auch im Bereich der Elektrotechnik als n-Halbleiter z.B. in Form organischer Feldeffekttransistoren Anwendung.[152],[153] Darüber hinaus werden sie wegen ihren optischen, Redox- sowie Stabilitätseigenschaften auch in der Photovoltaik eingesetzt,[154] weswegen sie in dieser Arbeit in Verbindung mit SCWNT untersucht werden sollen.

Hierfür ist in der Arbeitsgruppe von Professor Andreas Hirsch (Organische Chemie II, Erlangen) von Cordula Schmidt ein Perylendiimid-Derivat synthetisiert worden, welches neben den oben genannten Eigenschaften auch eine Wasserlöslichkeit aufweist. Um dies zu erreichen, wurde der aromatische Kern des Perylendiimids mit zwei Newkome-Dendrimeren der 1. Genreration funktionalisiert.[111]

Dieses Kapitel beinhaltet auf den nachfolgenden Seiten zum einen die Charakterisierung des wasserlöslichen Perylendiimid-Derivates CS17 in Hinsicht auf dessen optische, wie auch Redox-Eigenschaften und zum anderen die vollständige Untersuchung des neuartigen Kohlenstoffnanohybridsystems CoMoCat/PDI mittels verschiedenster mikroskopischer, spektroskopischer und spektroelektrochemischer Verfahren.

7.3.1 Das wasserlösliche Perylendiimid Derivat CS17 (PDI)

Bevor eine Untersuchung des wässrigen Nanohybridsystems CoMoCat/PDI erfolgen kann, müssen zuvor die Referenzsysteme in Form der Einzelkomponenten untersucht und verstanden werden. In dieser Hinsicht sind die in einer SDBS Lösung in D_2O suspendierten CoMoCat-Kohlenstoffnanoröhren bereits in **Kapitel 7.1** durch mikroskopische, spektroskopische, wie auch spektroelektrochemische Methoden charakterisiert worden und werden im Folgenden als Referenzsystem für die Änderungen der Eigenschaften der SWCNT herangezogen. Als Referenzsystem für die Änderungen in den elektronischen sowie optischen Charakteristika des Perylendiimid wird eine Lösung von CS17 in D_2O verwendet, die aufgrund der Verwendung eines wässrigen Phosphatpuffers einen pH Wert von 7,2 aufweist. Ein Teil der Untersuchungen der Eigenschaften der reinen PDI Lösung erfolgte bereits in der Dissertation von Christian Ehli [80] und in verschiedenen Veröffentlichungen zu diesem Molekül.[37],[111],[155]

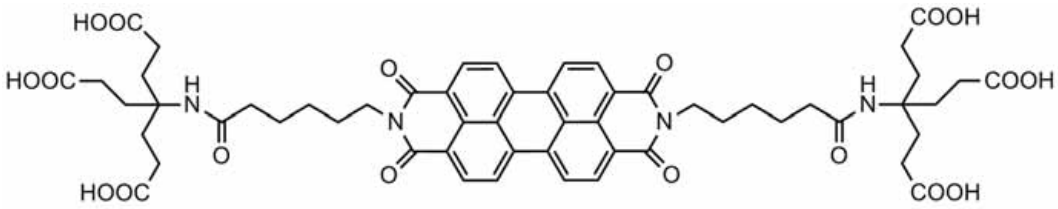


Abb. 7.3-1: *Schematische Darstellung der chemischen Struktur des wasserlöslichen Perylendiimid Derivates CS17 (PDI).*

In **Abb. 7.3-1** ist die schematische chemische Struktur des untersuchten wasserlöslichen Perylendiimid Derivates **CS17** (PDI) abgebildet. Anzumerken ist jedoch, dass die in der Lösung vorliegende Struktur aufgrund der gewählten Bedingungen (Phosphatpuffer mit pH 7,2) eine andere ist, als die in **Abb. 7.3-1** dargestellt wird. Das PDI liegt bei einem pH von 7,2 durch die Deprotonierung der Carboxylsäuregruppen in seiner deprotonierten Form vor und wird erst dadurch sehr gut wasserlöslich. Dagegen nimmt die Aggregation erheblich zu, wodurch das PDI im wässrigen Milieu ausschließlich als J-Aggregat auftritt.[80],[111],[156],[157]

Des Weiteren ist zu den Eigenschaften des Perylendiimid Derivates zu sagen, dass dieses trotz der Wasserlöslichkeit durch die deprotonierten Carboxylsäuregruppen sehr gute Elektronenakzeptoreigenschaften aufzeigt.[158]

7.3.1.1 Stationäre Spektroskopie

7.3.1.1.1 UV/Vis-NIR-Absorptionsspektroskopie

Das UV/Vis-NIR Absorptionsspektrum der PDI Lösung in D_2O mit einem Phosphat-Puffer (pH 7,2) in **Abb. 7.3-2** (**links**) zeigt die typische Absorptionssignatur der aggregierten Form des PDI mit einem Hauptabsorptionsmaximum bei 500 nm und einem kleineren bei 545 nm auf (siehe **Tab. 7.3-1**). Wird dieser Lösung jedoch eine gewisse Menge an oberflächenaktiven SDBS zugesetzt, so verändert sich das Absorptionsverhalten der Lösung. Die Aggregate werden partiell aufgebrochen und die Absorptionssignatur des Dimers wird ersichtlich (siehe **Abb. 7.3-2, rechts**).[159]

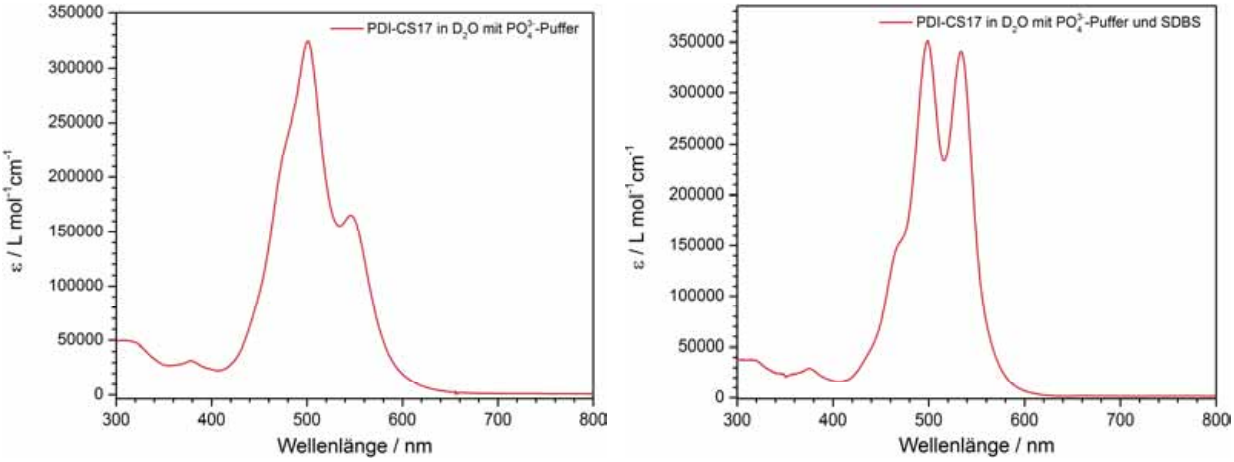

PDI-CS17 in D2O mit PO43-Puffer
ε / L mol-1cm-1
Wellenlänge / nm
PDI-CS17 in D2O mit PO43-Puffer und SDBS
ε / L mol-1cm-1
Wellenlänge / nm

Abb. 7.3-2: *UV/Vis-Absorptionsspektren einer PDI Lösung in D_2O mit einem PO_4^{3-}-Puffer (pH 7,2) (links) und nach Zugabe von SDBS (rechts).*

Zum einen ändern sich die Verhältnisse der Absorbanzen der zwei zuvor erwähnten Banden und zum anderen treten hypsochrome Verschiebungen der Absorptionsmaxima auf, was nicht nur das Aufbrechen der Aggregate verdeutlicht, sondern auch das Vorliegen dieser als J-Typ bestätigt.

Probenform	Absorptionsbandenmaxima / nm			
Lösung	378	477	500	545
+SDBS	376	470	498	533

Tab. 7.3-1 *Zusammenfassung der Absorptionsdaten einer PDI Lösung in D_2O mit einem PO_4^{3-}-Puffer (pH 7,2) mit und ohne SDBS.*

7.3.1.1.2 Emissionsspektroskopie

Beim Betrachten der normierten UV/Vis-Emissionsspektren in **Abb. 7.3-3** (**links**) als Anregungs- und Emissionsspektrum und der 2D Projektion (**rechts**) des 3D Emissionsscans fällt auf, dass sich das Anregungsspektrum sowohl erheblich von den Absorptionsspektren in der Bandenform, als auch in der Lage der Maxima unterscheidet. Es stellt das Absorptionsverhalten der monomeren Spezies des PDI dar, wodurch das Emissionsspektrum die spiegelbildliche Signatur des Monomers mit Maxima bei 550 nm, 590 nm und 640 nm aufweist (siehe **Tab. 7.3-2**).

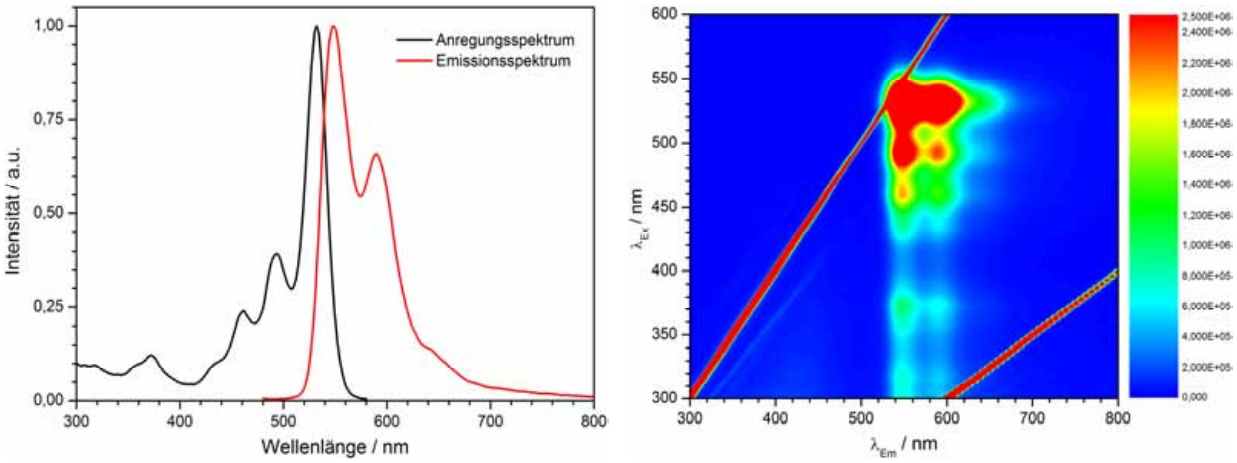


Abb. 7.3-3: *Normierte Anregungs- und Emissionsspektren (λ_{Em} = 530 nm / λ_{Ex} = 500 nm) (links) und 2D Projektion einer 3D-Emissionsmessung (rechts) einer PDI Lösung in D_2O mit einem PO_4^{3-}-Puffer (pH 7,2).*

Die Quantenausbeute von PDI hängt stark vom Grad der Aggregation ab und ist für eine aggregierten Probe niedriger, als in einer Lösung mit Dimeren oder entsprechendem Monomer-Anteil.[80]

Spektrum	$\lambda_{Ex/Em}$ / nm	Bandenmaxima / nm		
Emission	500	550	590	640
Anregung	590	462	495	532

Tab. 7.3-2 *Zusammenfassung der Emissionsdaten einer PDI Lösung in D_2O mit einem PO_4^{3-}-Puffer (pH 7,2) im Vis.*

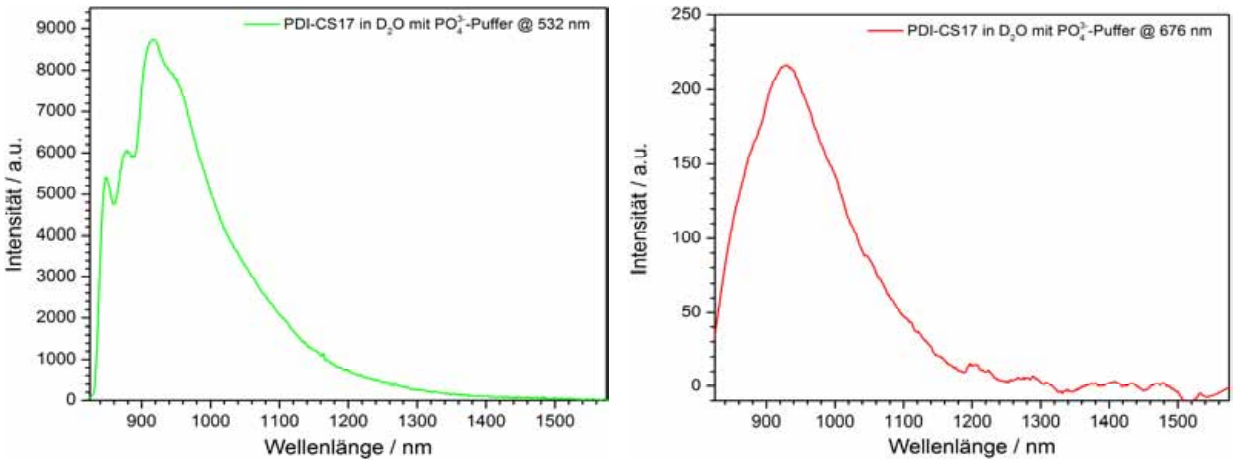

PDI-CS17 in D2O mit PO4 3--Puffer @ 532 nm
Intensität / a.u.
Wellenlänge / nm
PDI-CS17 in D2O mit PO4 3--Puffer @ 676 nm
Intensität / a.u.
Wellenlänge / nm

Abb. 7.3-4: *NIR-Emissionspektren einer PDI Lösung in D_2O mit einem PO_4^{3-}-Puffer (pH 7,2) mit einem ND:YAG Laser (λ_{Ex} = 532 nm) (links) und einem Kr Laser (λ_{Ex} = 676 nm) (rechts).*

Im Gegensatz zu den UV/Vis-NIR Absorptionsspektren weisen die NIR-Emissionsspektren einer PDI Lösung in D_2O mit einem PO_4^{3-}-Puffer (pH 7,2) sowohl bei einer Anregung mit 532 nm (Nd:YAG), als auch mit 676 nm (Kr Laser) eine signifikante und charakteristische Emission mit Maxima bei 880 nm, 920 nm und 950 nm auf (siehe **Abb. 7.3-4** und **Tab. 7.3-3**). Diese ist den J-Aggregaten zuzuordnen, da sich die Intensitäten wie auch die Signaturen konzentrationsabhängig verändert.

Des Weiteren ist anzumerken, dass dies eine Triplettemission (Phosphoreszenz) der Aggregate ist, da sie nicht nur um 180 nm bathochrom gegenüber der Fluoreszenz im sichtbaren Spektralbereich verschoben ist, sondern auch einen spezifischen Transienten im NIR-Bereich der fs transiente Absorptionsspektren aufzeigt. Auf die fs-TA Spektren der PDI Lösung in D_2O mit einem PO_4^{3-}-Puffer (pH 7,2) wird jedoch erst in einem späteren Unterkapitel näher eingegangen.

Spektrum	λ_{Ex} / nm	Bandenmaxima / nm			
Emission	532	850	880	920	950

Tab. 7.3-3 *Übersicht der Emissionsdaten einer PDI Lösung in D_2O mit einem PO_4^{3-}-Puffer (pH 7,2) im NIR.*

7.3.1.2 Zeitaufgelöste Spektroskopie

7.3.1.2.1 Zeitkorreliertes Einzel-Photonen-Zählen – TCSPC

Nach der Untersuchung der optischen Eigenschaften der PDI Lösung in D_2O mit einem PO_4^{3-}-Puffer (pH 7,2) mit stationären spektroskopischen Messmethoden enthalten die folgenden Unterkapitel die Untersuchungen des PDI mit Hilfe zeitaufgelöster Techniken.

Zuerst wird die Fluoreszenzlebenszeit mittels TCSPC ermittelt. Diesbezüglich sind in **Abb. 7.3-5** (**links**) die 3D Darstellung einer TRES Messung und rechts daneben die Fluoreszenzabklingkurve der Emission bei 550 nm der PDI Lösung in D_2O mit einem PO_4^{3-}-Puffer (pH 7,2) dargestellt. Ergänzend dazu ist im spektroskopischen Anhang in **Abb. 9.3-17** die 2D Projektion der TRES Messung abgebildet.

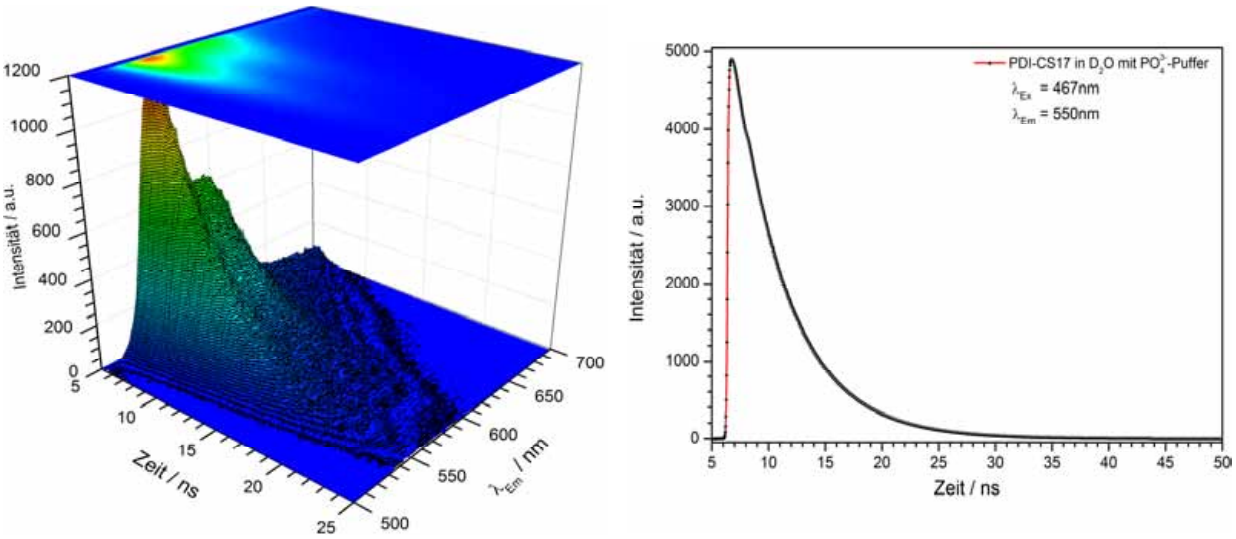


Abb. 7.3-5: *3D Darstellung einer TRES-Messung (λ_{Ex} = 467 nm) zwischen 500 und 700 nm (links) und der Fluoreszenzkinetik bei 550 nm einer PDI Lösung in D_2O mit einem PO_4^{3-}-Puffer (pH 7,2).*

Aus der TRES Messung ist ablesbar, dass die erfasste Emissionssignatur der Wellenlängen-abhängig gemessenen Fluoreszenzlebenszeit dem stationären Fluoreszenzspektrum des Monomers entspricht. Schlussfolgernd daraus muss die entsprechende Lebenszeit ein monoexponentielles Abklingverhalten aufzeigen, die demnach den Monomeren zugeordnet werden kann.

Proben-form	λ_{Ex} / nm	λ_{Em} / nm	A(1) / %	τ(1) / ns	A(2) / %	τ(2) / ns	χ^2
Lösung	467	550	4,5	3,07	95,5	4,77	1,36
Lösung	467	595	---	---	100	4,70	1,27
Film	467	550	23	1,03	77	10,0	1,13

Tab. 7.3-4 *Fluoreszenzabklingzeiten der TCSPC Messungen einer PDI Lösung in D_2O mit einem PO_4^{3-}-Puffer (pH 7,2) und eines PDI Films.*

Dies kann auch anhand der Fits für die 550 nm und 595 nm Emissionsbanden bestätigt werden. Zwar ist für einen korrekten Fit der Fluoreszenzlebenszeit bei 550 nm eine biexponentielle Funktion verwendet worden. Jedoch ist die relative Amplitude der ersten Komponente zu gering (unter 5 %), so dass sie einem gegebenen statistischen Fehler zuzuordnen ist. Hingegen bildet die zweite Komponente mit 95,5 % die Hauptkomponente der Fluoreszenzlebenszeit der PDI Lösung in D_2O mit einem PO_4^{3-}-Puffer (pH 7,2) mit 4,7 ns, welche ebenfalls für die Emissionsbande bei 595 nm bestimmt werden konnte (siehe **Tab. 7.3-4**).

Wird jedoch die Fluoreszenzlebenszeit eines PDI Films auf einem Mikroskopobjektträgers mittels einem Mikroskop-ähnlichen 180°-Messaufbau (siehe **Abb. 9.1-14**) untersucht, so verändert sich die Emissionslebenszeit gegenüber der der Lösung. Es kann für diese Probe ein wahres biexponentielles Abklingverhalten beobachtet werden. Zum einen ist eine relativ kurze Lebenszeit von 1,0 ns und einer relativen Amplitude von 23 % bestimmt worden und zum anderen eine lange Lebenszeit von 10,0 ns und einer Amplitude von 77 %. Diese ist um einen Faktor 2 länger, als die für die PDI Lösung in D_2O mit einem PO_4^{3-}-Puffer (pH 7,2) bestimmte Lebenszeit mit 4,7 ns. Die kurze Lebenszeit kann der Emission der Monomere zugeordnet werden, wohingegen die längere Komponente den Aggregaten zugehörig ist. Über eine analoge Beobachtung haben Chen *et al.* bereits für ein ähnliches Perylen-Derivat berichtet.[159] In dieser Publikation wird die Fluoreszenzlebenszeit der PDI Aggregate in CH_2Cl_2 als Lösungsmittel mit 37 ns angegeben und die für die Monomere mit 3,2 ns.

Wird nun in Betracht gezogen, dass die in **Abb. 7.3-6** und **Tab. 7.3-4** dargelegte Messung direkt an einem Film durchgeführt worden ist und sich somit sowohl Festkörpereffekte wie auch diverse neue Löschprozesse ergeben, so stimmt das erhaltene Ergebnis sehr gut mit den aus der Literatur bekannten Ergebnissen überein.

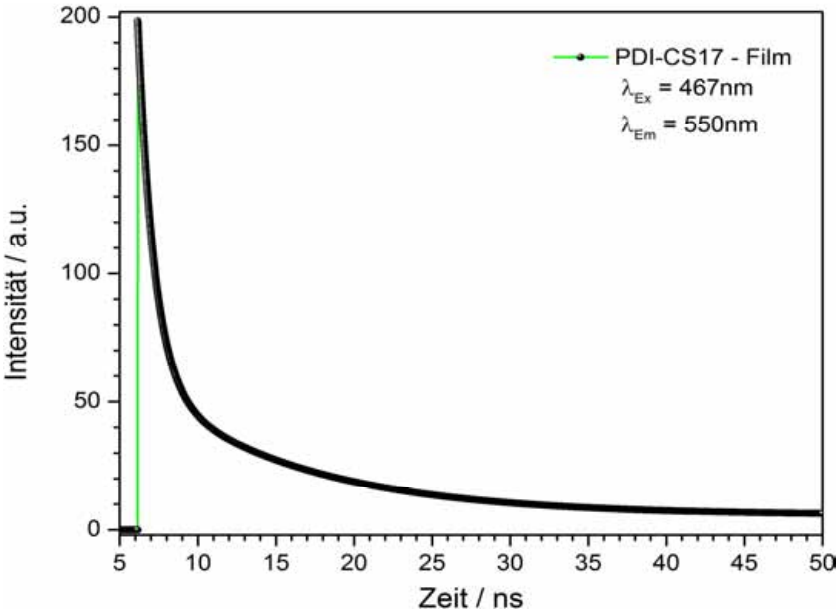


Abb. 7.3-6: *TCSPC Fluoreszenzkinetik bei 550 nm (λ_{Ex} = 467 nm) eines PDI Films auf einem Mikroskopobjektträger mit 180° Emissionsmessanordnung.*

7.3.1.2.2 fs Fluoreszenz Aufwärtskonversion

Mit Hilfe der Fluoreszenz-Aufwärtskonversion soll ein Einblick in evtl. auftretende ultraschnelle Emissionsprozesse gewährt werden, die unterhalb der Auflösungsgrenze von 100 ps des TCSPC-Setups erfolgen. Für dieses Experiment sind 387 nm zur Anregung der Emission der PDI Lösung in D_2O mit einem PO_4^{3-}-Puffer (pH 7,2) verwendet worden. Anschließend ist die resultierende Emission unter einer stetigen Verzögerung des Abfrage-Pulses gegenüber dem Emissionspulses bei 550 nm detektiert worden. Die resultierende Fluoreszenzkinetik der PDI Lösung in D_2O mit einem PO_4^{3-}-Puffer (pH 7,2) ist in **Abb. 7.3-7** dargestellt und in **Tab. 7.3-5** sind die zugehörigen multiexponentiell gefitteten Fluoreszenzlebenszeiten aufgelistet.

λ_{Ex} / nm	λ_{Em} / nm	A(1) / %	τ(1) / ps	A(2) / %	τ(2) / ps	A(3) / %	τ(3) / ps	χ^2
387	550	-22	18,21	-38	184,8	40	4650	1,00

Tab. 7.3-5 *Fluoreszenzabklingzeiten einer PDI Lösung in D_2O mit einem PO_4^{3-}-Puffer (pH 7,2) (c = 5 x 10^{-5} M) bei 550 nm.*

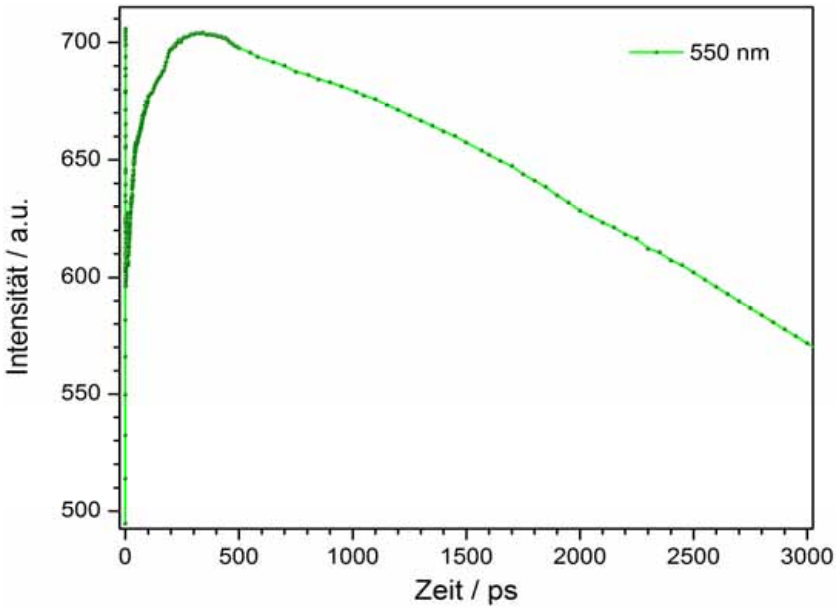


Abb. 7.3-7: *Fluoreszenzkinetik einer fs Fluoreszenz Aufwärtskonversionsmessung (λ_{Ex} = 387 nm) einer höher konzentrierten einer PDI Lösung in D_2O mit einem PO_4^{3-}-Puffer (pH 7,2) (c = 5 x 10^{-5} M) bei 550 nm.*

Anhand der Fluoreszenzkinetik in **Abb. 7.3-7** wird auf den ersten 350 ps ein Anstieg der Signalintensität ersichtlich, welche sich aus zwei Komponenten zusammensetzt. Eine kurzlebige Komponente mit 18,2 ps und 22 % negativer relativer Amplitude und einer längerlebigen Komponente mit 187 ps und 38 % negativer relativer Amplitude. Beide Prozesse sind auf intrinsische molekül- und aggregatsbezoge Effekte zurückzuführen und aufgrund ihrer negativen Amplituden an der Population des eigentlichen S_1-Zustandes der PDI Moleküle beteiligt. So beschreibt die kürzere Zeitkomponente mit 18 ps die intramolekulare Schwingungsrelaxation im elektronisch angeregten Zustand des Perndiimids. Dieser Prozess ist zudem an die Relaxation und Reorganisation der Solvathülle um das Chromophor gekoppelt.[160],[161] McCarthy und Blanchard haben dies mit einem Wert von 16 ± 4 ps für Perylen in Toluol anhand eines fs transiente Absorptionsexperimentes ebenfalls bestättigt.[162] Des Weiteren kann die zweite Komponente mit 187 ps auf einen intermolekularen Prozess zurückgeführt werden, welcher demnach einer intermolekularen Schwingungsrelaxation entspricht.[160] Schließlich erfolgt im Anschluss daran das Abklingen der Fluoreszenz mit einer Lebenszeit von 4650 ps und einer relativer Amplitude von 40 %. Diese Abklingzeit entspricht der Fluoreszenzlebenszeit der PDI -Monomere und geht einher mit der Fluoreszenzlebenszeit von 4,7 ns aus der vorherigen TCSPC Messung.

7.3.1.2.3 fs transiente Absorptionsspektroskopie (TA)

Nachdem die strahlungsbehafteten Prozesse der PDI Lösung in D_2O mit einem PO_4^{3-}-Puffer (pH 7,2) im Detail mittels TCSPC und Fluoreszenz Aufwärtskonversion betrachtet worden sind, sollen an dieser Stelle die nicht-strahlungsbehafteten Prozesse und gebildeten Transienten mit der fs transiente Absorptionsspektroskopie analysiert werden. Die PDI Lösung in D_2O mit einem PO_4^{3-}-Puffer (pH 7,2) ist für dieses Experiment erneut mit 387 nm angeregt worden. Anschließend sind die Änderungen der Absorbanz mit einer stetigen Verzögerung des Abfrage Pulses gegenüber dem Anregungspulses detektiert worden. Die resultierenden transiente Absorptionsspektren der PDI Lösung in D_2O sind in **Abb. 7.3-8** als 2D Projektion (**oben**) sowie als differentielle Spektren (**unten**) für den Vis-Bereich (**links**) und die NIR Region (**rechts**) dargestellt.

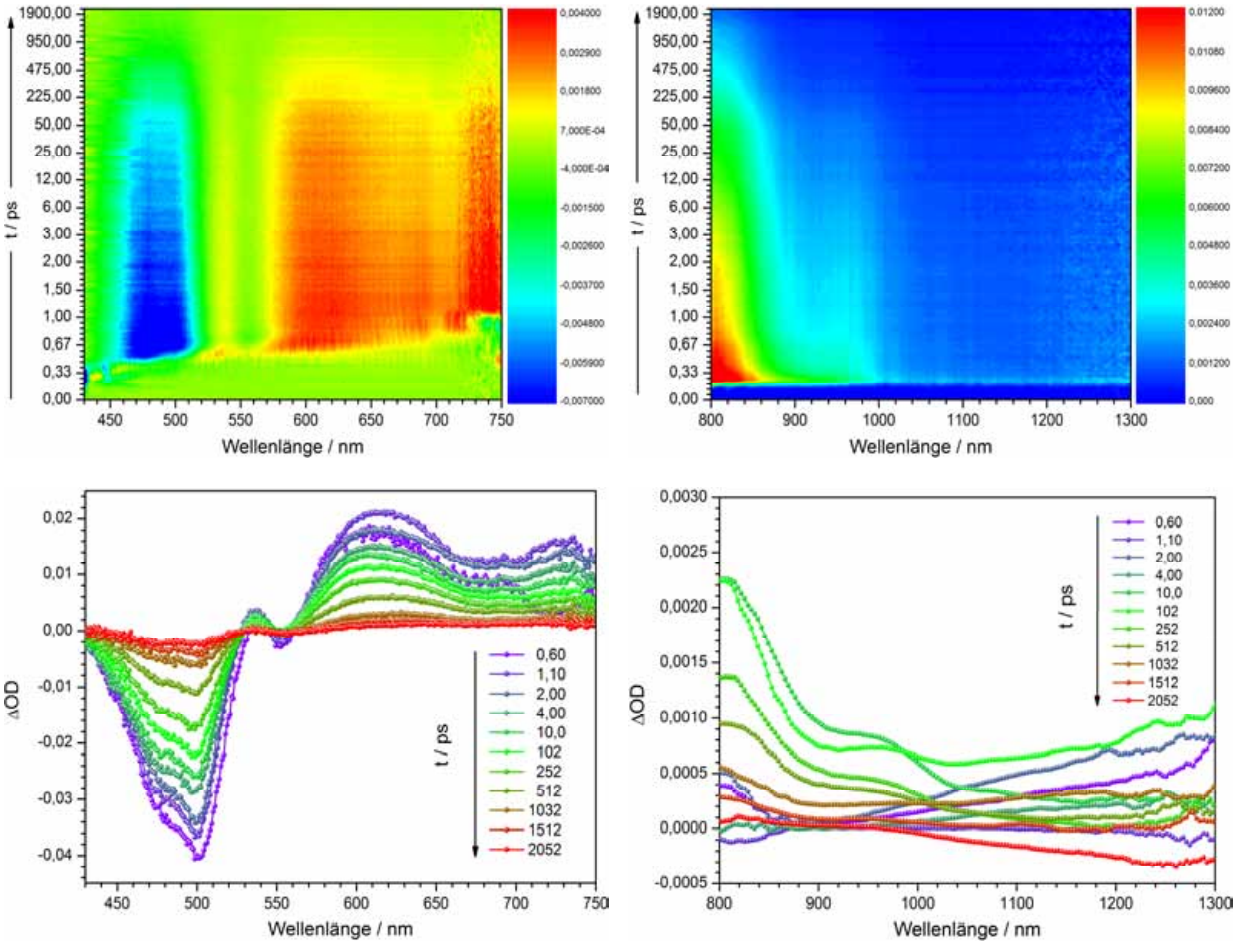


Abb. 7.3-8: *3D Darstellung einer fs transiente Absorptionsmessung einer PDI Lösung in D_2O mit einem PO_4^{3-}-Puffer (pH 7,2) (λ_{Ex} = 387 nm, P = 200 nJ) im Vis (oben links), NIR (oben rechts) und die zugehörigen fs transiente Absorptionsspektren im Vis (unten links) und NIR (unten rechts).*

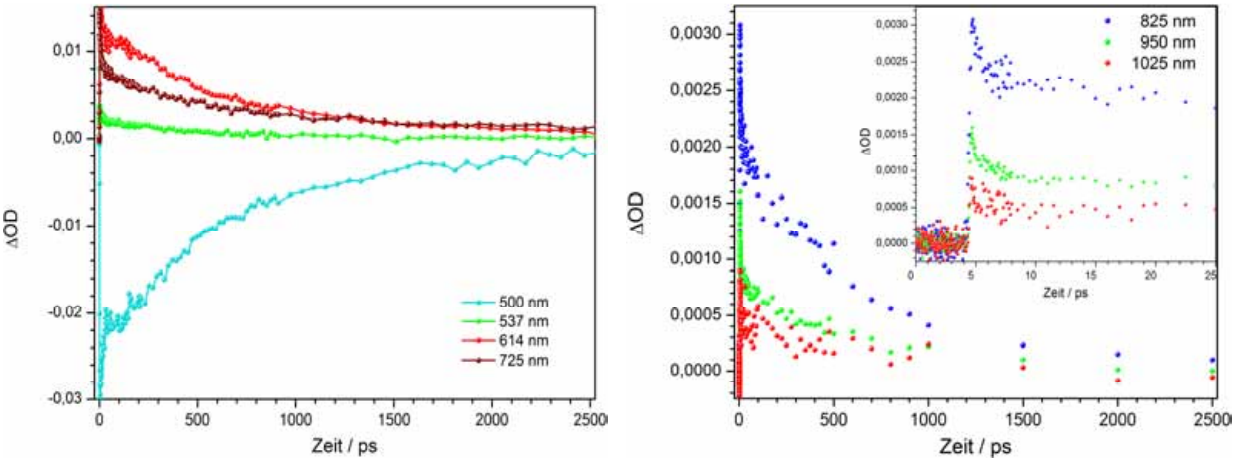


Abb. 7.3-9: *Zugehörige Zeitprofile der fs transiente Absorptionsmessung (λ_{Ex} = 387 nm, P = 200 nJ) einer PDI Lösung in D_2O mit einem PO_4^{3-}-Puffer (pH 7,2) im Vis (links) und NIR (rechts).*

Des Weiteren sind in **Abb. 7.3-9** die zugehörigen Kinetiken bei verschiedenen Wellenlängen für den spektralen Vis-Bereich (**links**) und NIR (**rechts**) abgebildet. Ergänzend dazu sind in **Tab. 7.3-6** die multiexponentiell gefitteten Abklingzeiten aufgelistet.

Die fs transiente Absorptionsspektren des Perylendiimids weisen drei markante Bereiche in der charakteristischen Signatur des PDIs auf. Für den sichtbaren Spektralbereich ist das zum einen die Region zwischen 420 und 550 nm, in dem ein Ausbleichen der Absorbanz ersichtlich wird, und zum anderen ein breite Absorptionsbande zwischen 570 und 750 nm mit einem Maximum bei 630 nm.

λ / nm	λ_{Ex} / nm	P / nJ	τ(1) / ps	τ(2) / ps	χ^2
477	387	200	36	726	1,00
500	387	200	53	675	0,99
610	387	200	69	553	0,97
810	387	200	59	673	1,00
850	387	200	54	645	1,00
925	387	200	62	641	1,00

Tab. 7.3-6 *Abklingzeiten der Zeitprofile der fs transiente Absorptionsmessung (λ_{Ex} = 387 nm, P = 200 nJ) einer PDI Lösung in D_2O mit einem PO_4^{3-}-Puffer (pH 7,2).*

Diese breite feinstrukturlose Absorptionsbande weist auf eine starke Wechselwirkung zwischen angeregten PDI Molekülen und ihren Nachbarn hin, wie sie in Aggregaten vorkommen, und wird dem Singulett-Singulett-Übergang ($S_1 \rightarrow S_n$) zugeordnet.[163],[164] Die Kinetik des Ausbleichens bei 500 nm entspricht der Abklingdynamik des angeregten Zustandes bei 725 nm. Dabei ist die Kinetik oder die Signatur der Absorption unabhängig von der Wahl der Anregungswellenlänge. Zur besseren Verdeutlichung sind im spektroskopischen Anhang in **Abb. 9.3-18** die normierten Kinetiken des 477 nm Transienten und des 630 nm bzw. 810 nm Transienten miteinander verglichen. Im NIR kann ebenfalls eine PDI-spezifische transiente Signatur zwischen 800 und 1050 nm beobachtet werden, deren Kinetiken mit der des Grundzustand-Ausbleichens bei 500 nm korreliert (siehe **Tab. 7.3-6**). Diese Signatur wird den gebildeten Aggregaten zugeordnet und entspricht in der spektralen Form der, welche auch im Spektrum der NIR-Emissionsmessung gefunden worden ist.

Die Dynamiken aller Transienten der PDI Lösung in D_2O mit einem PO_4^{3-}-Puffer (pH 7,2) setzten sich aus zwei Komponenten zusammen. Eine relativ kurzlebige zwischen 55 ps und 70 ps und eine längerlebige Hauptkomponente mit 650 ps, deren Ursprung in der Aggregation und der Kommunikation der Moleküle untereinander zu finden ist. Wohingegen die kürzere Zeitkomponente mit 55 ps sowohl die intermolekulare wie auch intramolekulare Schwingungsrelaxation im elektronisch angeregten Zustand des Perylendiimid-Aggregates und die Relaxation sowie Reorganisation der Solvathülle um dieses angeregte Aggregat beschreibt.

7.3.1.3 Spektroelektrochemie

7.3.1.3.1 UV/Vis-NIR-Absorption-Spektroelektrochemie

Um die Charakterisierung des Perylendiimid-Referenzsystem zu vervollständigen, werden in den folgenden drei Unterkapiteln die spektroelektrochemischen Eigenschaften der PDI Lösung in D_2O mit einem PO_4^{3-}-Puffer (pH 7,2) und NaCl (0,1 M) untersucht. Ziel ist es, die optischen Signaturen der radikalischen Spezies zu identifizieren, um diese später in einem SWCNT-Hybridsystem eindeutig bestimmen zu können. Das untersuchte wasserlösliche PDI weist in dem Potentialfenster von ±1,0 V vs. Ag-Draht als Pseudoreferenzelektrode nur ein einziges Redoxpotential von -0,7 V auf. Damit wird für dieses wasserlösliche Perylendiimid ebenfalls die bekannte Elektronenakzeptor-Eigenschaft anderer Perylen-Derivate bestätigt, welche ein ähnliches Potential wie das untersuchte PDI bei elektrochemischen Messungen aufzeigten.[158],[165]

Für die UV/Vis-NIR-Absorption-Spektroelektrochemie-Messung sind zwei Lösungen präpariert worden, um den Effekt der Aggregation auf die radikalische PDI Signatur mit zu verfolgen. Die erste Lösung, welche untersucht worden ist, ist eine PDI Lösung in D_2O mit einem PO_4^{3-}-Puffer (pH 7,2) und NaCl (0,1 M) und einem entsprechendem Grad der Aggregation von PDI. Hingegen ist der zweiten analogen PDI Lösung SDBS zugegeben worden, um eine Untersuchung der Aggregation des PDI zu ermöglichen.

In **Abb. 7.3-10** sind die zeitlichen Verläufe einer UV/Vis-NIR-Absorption-Spektroelektrochemie-Messung der ersten PDI Lösung bei -0,7 V (**links**) und bei +0,4 V (**rechts**) vs. Ag-Draht als 3D Darstellungen abgebildet. Des Weiteren sind für eine bessere Visualisierung im spektroskopischen Anhang in **Abb. 9.3-19** (**oben**) die zugehörigen differentiellen Spektren dargestellt. So treten bei einem angelegten Potential von -0,7 V neue Absorptionsmaxima im sichtbaren Spektralbereich bei 540 nm, 605 nm und 727 nm sowie im NIR bei 807 und 984 nm auf. Diese können dem gebildeten Radikalanion des Aggregats zugewiesen werden (siehe **Tab. 7.3-7**). Anhand der verbreiterten Absorptionsbanden bei 495 nm in Verbindung mit dem gegebenen Absorbanzverhältnisses ist darin deutlich die aggregierte Form des PDIs erkennbar. Wird hingegen ein oxidatives Potential angelegt, so bildet sich die radikalanionischen Banden zurück und die ursprüngliche Signatur des aggregierten PDI wieder aus, was die sehr gute Reversibilität des Systems gegenüber Redox-Reaktionen aufzeigt.

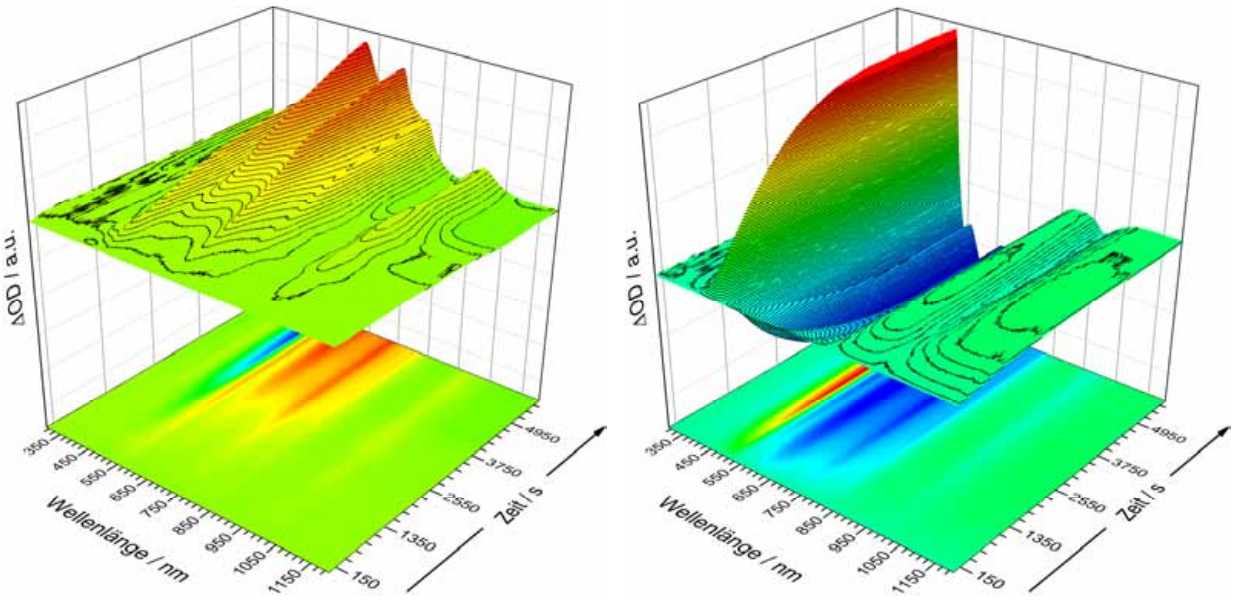


Abb. 7.3-10: *3D Darstellungen einer UV/Vis-NIR-Absorption-Spektroelektrochemie-Messung einer PDI Lösung in D_2O mit einem PO_4^{3-}-Puffer (pH 7,2) und NaCl (0,1 M) bei -0,7 V (links) und bei +0,4 V (rechts) vs. Ag-Draht.*

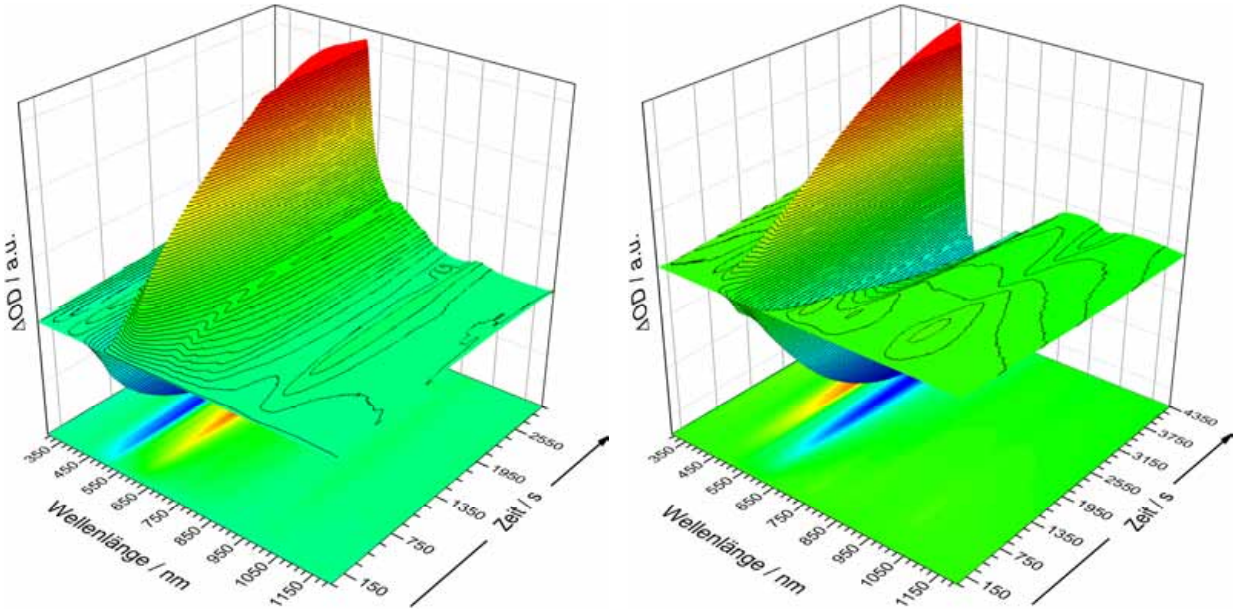


Abb. 7.3-11: *3D Darstellungen einer UV/Vis-NIR-Absorption-Spektroelektrochemie-Messung einer PDI Lösung in D_2O mit einem PO_4^{3-}-Puffer (pH 7,2) und NaCl (0,1 M) nach Zugabe von SDBS bei -0,7 V (links) und +0,4 V (rechts) vs. Ag-Draht.*

Hingegen sind in **Abb. 7.3-11** die zeitlichen Verläufe einer UV/Vis-NIR-Absorption-Spektroelektrochemie-Messung der zweiten mit SDBS versetzten PDI Lösung bei -0,7 V (**links**) und bei +0,4 V (**rechts**) vs. Ag-Draht als 3D Darstellungen aufgezeigt. Erneut sind im spektroskopischen Anhang in **Abb. 9.3-19** (**unten**) die zugehörigen differentiellen Spektren dargestellt. Diese differentiellen Absorptionsspektren zeigen eine Verschmälerung der Absoptionsbanden und eine hypsochrome Verschiebung der Minima und neuen Absorptionsmaxima. Das SDBS bricht erneut relativ gut die Aggregate auf. Jedoch werden keine Monomere gebildet, sondern Dimer-artige Strukturen. Diese bilden unter reduktiven Bedingungen neue Absorptionsmaxima im Vis-Bereich bei 538 nm, 600 nm und 725 nm sowie in der NIR-Region bei 805 bzw. 982 nm aus. Diese Banden können dem Radikalanion der Dimer-Spezies zugeordnet werden (siehe **Tab. 7.3-7**). Für dieses System lassen sich analog der ersten Lösung beim Anlegen eines oxidativen Potentials die Signaturen des Dimers vollständig reversibel zurückbilden.

Anzumerken ist, dass selbst nach über einer Stunde das angelegte Potential weder für die erste, noch für die zweite Lösung ein Aufbrechen der vorhandenen Aggregate bewirkted. Schlussfolgernd daraus ist zu sagen, dass die elektrochemisch induzierte Ladung in den Aggregaten sehr gut stabilisiert wird und nicht zu einer Zerstörung der Struktur oder gar der Moleküle führt.

Potential / V	Extrema	Absorptionsbanden / nm	
		PDI/NaCl	PDI/NaCl/SDBS
-0,7	Min	324	320
-0,7	Max	407	410
-0,7	Min	496	494
-0,7	Max	540	538
-0,7	Max	605	600
-0,7	Max	727	725
-0,7	Max	807	805
-0,7	Max	984	982

Tab. 7.3-7 *Zusammenfassung der Absorptionsänderungen der UV/Vis-NIR-Absorption-Spektroelektrochemie-Messung einer PDI Lösung in D_2O mit einem PO_4^{3-}-Puffer (pH 7,2) und NaCl (0,1 M) mit und ohne SDBS.*

7.3.1.3.2 NIR-Emission-Spektroelektrochemie

Komplementär zu der UV/Vis-NIR-Absorption-Spektroelektrochemie-Messung wird die PDI Lösung mittels NIR-Emission-Spektroelektrochemie untersucht. Es wurde dafür ein elektrochemischer Scan über 5 Redox-Zyklen zwischen +0,4 und -0,8 V vs. Ag-Draht durchgeführt. Als Anregung der PDI Lösung wurde ein Laser mit einer Wellenlänge von 532 nm verwendet. Die emittierten Photonen der PDI Probe sind zwischen 800 und 1600 nm detektiert worden. Dieser Bereich der Emission ist essentiell für die Charakterisierung des im nächsten Kapitel beschriebenen CoMoCat/PDI-Hybridsystems. In **Abb. 7.3-12** (**oben rechts**) sind die differentiellen Spektren als 3D Darstellungen abgebildet. Daneben ist die Potentialabhängigkeit selektierter NIR-Emissionsbanden für den Scan über 5 Redox-Zyklen dargestellt und darunter, für eine bessere Verdeutlichung der Intensitätsänderungen, sind die differentiellen Spektren aus einem Redox-Zyklus aufgezeigt. Aus diesen Spektren wird ersichtlich, dass die Emissionsintensitäten des PDI analog den Messungen für SWCNT relativ reversibel bei jedem angelegten Potential verringert werden, aber keine neuen Emissionsbanden gebildet werden und die radikalanionische Spezies somit keine NIR-Emission aufweist. Zudem treten keine Verschiebungen der Emissionsminima auf, was aus den Zahlenwerten der **Tab. 7.3-8** hervorgeht und die Beobachtung der UV/Vis-NIR-Absorption-Spektroelektrochemie-Messung bestätigt, d.h die vorliegenden Aggregate werden nicht aufgebrochen.

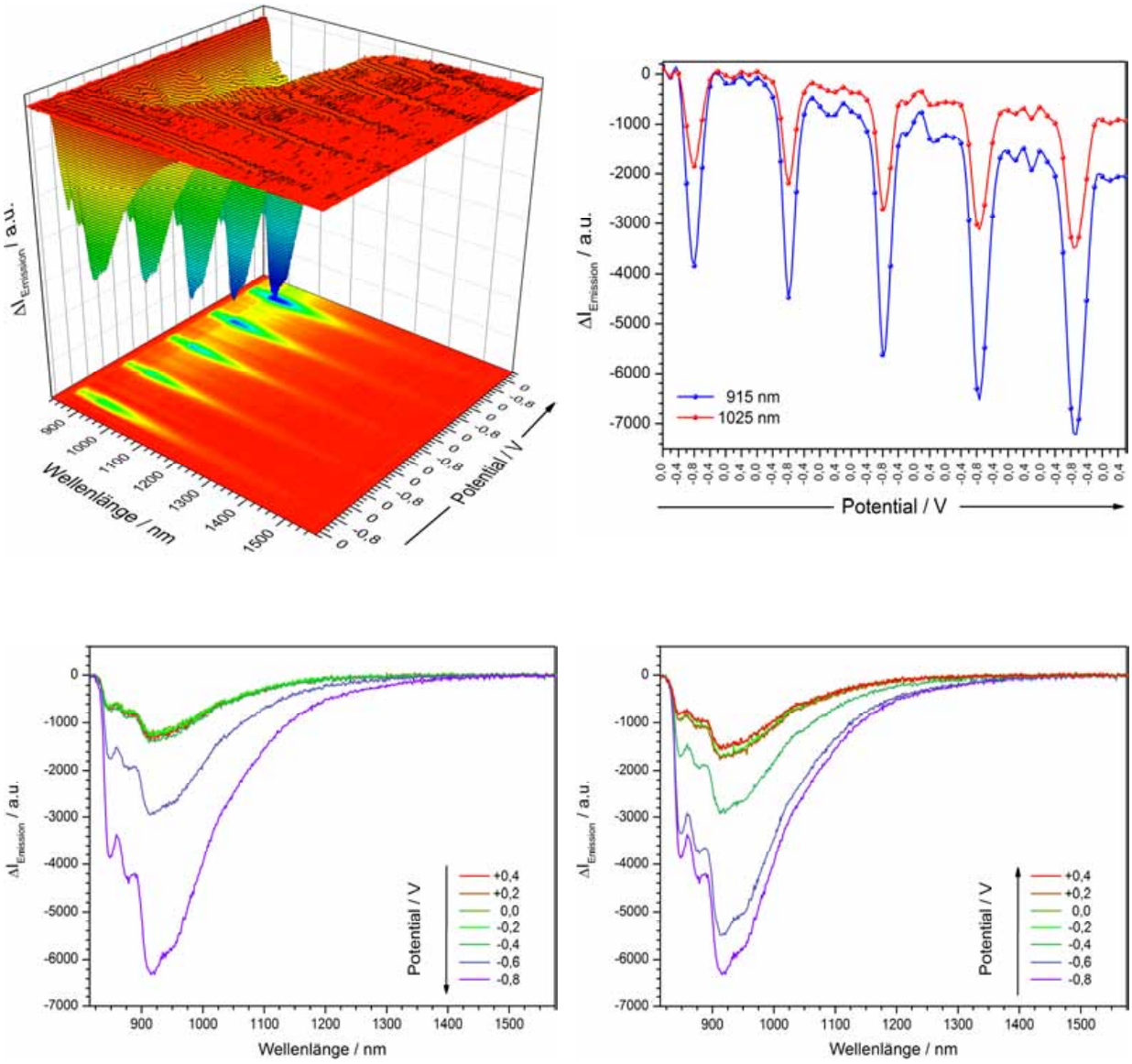


Abb. 7.3-12: *Differentielle Spektren der NIR-Emission-Spektroelektrochemie-Messung (λ_{Ex} = 532 nm) einer PDI Lösung in D_2O mit einem PO_4^{3-}-Puffer (pH 7,2) und NaCl (0,1 M) als 3D Darstellungen (oben links), Potentialabhängigkeit von Emissionsbanden (oben rechts) und mit zunehmenden reduktiven Potentialen (unten links) bzw. zunehmenden oxidativen Potentialen (unten rechts) vs. Ag-Draht.*

λ_{Ex} / nm	Potential / V	Emissionsbanden / nm			
532	-0,7 V	850	875	920	950
532	+0,4 V	850	875	920	950

Tab. 7.3-8 *Zusammenfassung der Emissionsänderungen der NIR-Emission-Spektroelektrochemie-Messung (λ_{Ex} = 532 nm) einer PDI Lösung in D_2O mit einem PO_4^{3-}-Puffer (pH 7,2) und NaCl (0,1 M).*

7.3.1.3.3 fs transiente Absorption-Spektroelektrochemie

Als letzte spektroelektrochemische Messmethode zur Charakterisierung der PDI Lösung wird in diesem Unterkapitel die fs transiente Absorption-Spektroelektrochemie angewendet. Ziel ist es, mögliche auftretende Unterschiede in der Lebenszeit der im NIR erzeugten Transienten des PDI durch die elektrochemisch induzierte Ladung zu detektieren. Der NIR-Bereich ist dahingehend interessant, da in diesem die S_{11}-Exzitonen Signaturen der SWCNT ersichtlich werden und diese sich in einem Hybridsystem aufgrund einer möglichen elektronischen Wechselwirkung mit dem PDI stark verändern können.

Experimentell wird hierfür, analog den anderen spektroelektrochemischen Messaufbauten, eine Dreielektrodenanordnung bestehend aus einem Pt-Netz als Arbeitselektrode, einem Ag-Draht als Pseudoreferenzelektrode und ein Pt-Blech als Gegenelektrode verwendet. Als Anregungswellenlänge (Anregungspuls) für das PDI sind entsprechend der zuvor durchgeführten fs transiente Absorptionsmessung in **Kapitel 7.3.1.2.3** 387 nm mit einer Pulsenergie von 200 nJ benutzt worden. Vor der jeweiligen Messung ist für 30 Minuten das entsprechende Potential angelegt worden, damit sich die elektrochemischen Schichten gut ausbilden konnten. Während der gesamten fs transiente Absorptionsmessung lag ebenfalls das gewählte Potential an.

In **Abb. 7.3-13** sind die 2D Projektionen der fs transiente Absorption-Spektroelektrochemie-Messung der PDI Lösung ohne angelegtes Potential (**oben links**), bei -0,7 V (**oben rechts**) und bei +0,4 V (**unten links**) vs. Ag-Draht sowie den zugehörigen Zeitprofilen bei 950 nm dargestellt. Ergänzend dazu sind im spektroskopischen Anhang in **Abb. 9.3-20** die entsprechenden differentiellen fs transiente Absorptionsspektren der jeweiligen Messungen aufgezeigt. Des Weiteren sind in **Tab. 7.3-9** die multiexponentiell gefitteten Abklingzeiten der erzeugten Transienten bei 950 nm aufgelistet.

Anhand der 2D Projektionen der potentialabhängigen fs transiente Absorptionsspektren wird ersichtlich, dass die elektrochemische Dotierung des PDI einen Einfluss auf die Abklingdynamiken der erzeugten Transienten hat und sich die Abklingzeiten durchaus erheblich verändern. Eine neue sehr kurze Zeitkomponente ist hierbei Teil der Abklingdynamiken.[163]-[166] Die Zeitkomponente von 65 ps in der ungeladenen PDI Lösung wird durch das angelegte Potential stark verkürzt, nämlich auf 19 ps. Diese wird der Schwingungsrelaxation im elektronisch angeregten Zustand des Perylendiimid-Aggregates sowie der Relaxation und Reorganisation der Solvathülle um das angeregte Aggregat zugeschrieben.

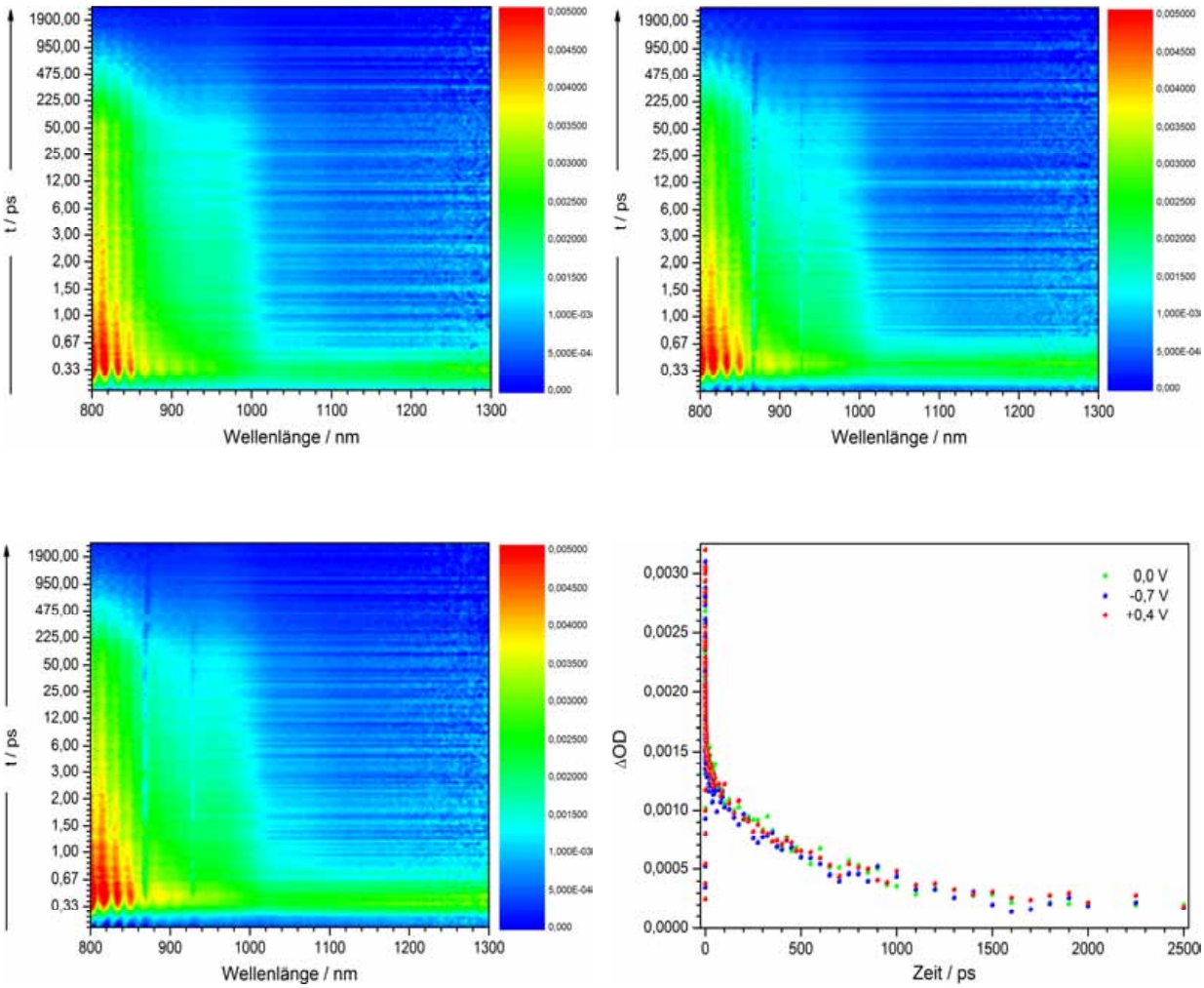


Abb. 7.3-13: *2D Projektionen einer fs transiente Absorption-Spektroelektrochemie-Messung (λ_{Ex} = 387 nm, P = 200 nJ) einer PDI Lösung in D_2O mit einem PO_4^{3-}-Puffer (pH 7,2) und NaCl (0,1 M) ohne angelegtes Potential (oben links), bei -0,7 V (oben rechts), +0,4 V (unten links) vs. Ag-Draht und den zugehörigen Zeitprofilen bei 950 nm.*

Potential / V	λ / nm	λ_{Ex} / nm	P / nJ	τ(1) / ps	τ(2) / ps	τ(3) / ps	χ^2
0,0	950	387	200	---	64,4	670	0,99
-0,7	950	387	200	1,55	19,4	612	0,99
+0,4	925	387	200	1,25	15,8	505	0,99

Tab. 7.3-9 *Abklingzeiten der fs transiente Absorption-Spektroelektrochemie-Messung (λ_{Ex} = 387 nm, P = 200 nJ) einer PDI Lösung in D_2O mit einem PO_4^{3-}-Puffer (pH 7,2) und NaCl (0,1 M).*

Dies steht im Einklang mit der Betrachtung, dass diese Zeitkomponente der Schwingungsrelaxation und Reorganisation der Solvathülle zugehörig ist. Durch den geladenen Zustand des PDI muss sich die elektronische Struktur und somit auch der angeregte Zustand des PDI verändern und dementsprechend auch die beobachtete Zeitkomponente. Die Verkürzung letzterer ist auch nachvollziehbar, da die Reorganisation der Solvathülle von dem stark polaren Lösungsmittel D_2O bei einer geladenen Spezies weniger stark stattfinden muss, als dies bei einer ungeladenen oder polarisierten Struktur der Fall ist. Die Verkürzung der Abklingdynamik der langlebigen Komponente von 670 auf ca. 600 ps steht auch sehr gut im Einklang mit der Kommunikation der Moleküle untereinander, welche sich bei einer Ladungsinduktion ebenfalls verändert und somit verkürzt werden muss. All diese Betrachtungen und Ergebnisse sind für das folgende Kapitel, der Charakterisierung des Nanohybridsystems CoMoCat/PDI von großer Bedeutung.

7.3.2 Das Nanohybridsystem CoMoCat/PDI

Erste Untersuchungen eines ähnlichen Systems mit HipCO-SWCNT als Kohlenstoffmaterial in Verbindung mit dem gleichen wasserlöslichen Perylendiimid-Derivates sind sowohl von Claudia Backes [155],[167] als auch von Christian Ehli [37],[80] durchgeführt worden. In der Arbeit von Claudia Backes sind diverse PDI Derivate verwendet worden, um die Suspendierbarkeit und Entbündelungseigenschaften von diesen in Kombination mit verschiedenem SWCNT-Material zu untersuchen. Hingegen lag der Fokus der Arbeit von Christian Ehli auf der Charakterisierung des Nanohybrides und der Untersuchung auf einen möglichen Elektronentransfer oder anderweitigen elektronischen Interaktionen, wie die p-Dotierung der Röhren durch das PDI.

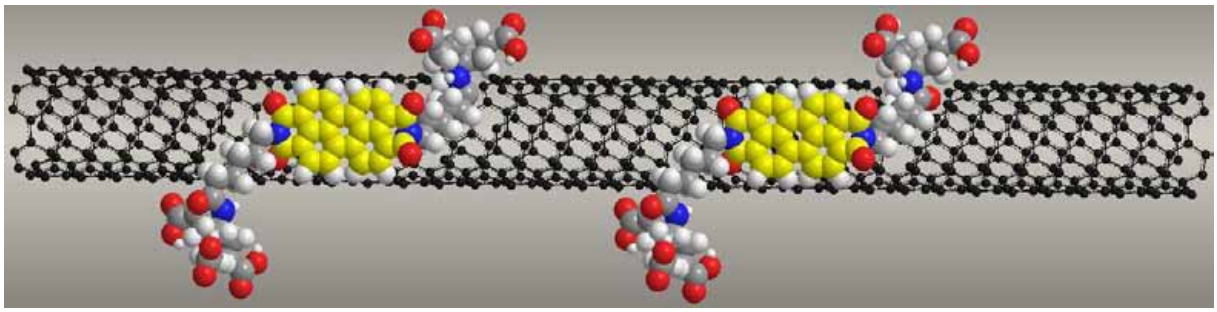


Abb. 7.3-14: *Schematische Darstellung des nicht-kovalent funktionalisierten Nanohybridsystem: SWCNT/Perylendiimid (CoMoCat/PDI).*

Um an die vorangegangenen Untersuchungen von Christian Ehli mit HipCO-SWCNT anzuküpfen, befasst sich dieser Teil der Dissertation jedoch mit dem CoMoCat-(Mix)/Perylendiimid-System (**CoMoCat-(Mix)/PDI**), welches mit Hilfe der zuvor angewendeten mikroskopischen, spektroskopischen wie auch spektroelektrochemischen Messmethoden eingehend charakterisiert wird. Dies ist das erstes von drei in dieser Arbeit untersuchten nicht-kovalent funktionalisierten Nanohybridsystemen. Jedoch bleibt das Ziel stets das gleiche, die neuen optischen und elektronischen Eigenschaften dieser Materialen zu bestimmen, um sie in entsprechende Anwendungen, wie Solarzellen, einbinden zu können.

Als Referenzsysteme für das CoMoCat-(Mix)/PDI-Hybridsystem werden sowohl die in **Kapitel 7.1** beschriebene CoMoCat-(Mix)/SDBS-Suspension in D_2O als auch die zuvor charakterisierte PDI Lösung in D_2O herangezogen. Hierbei sollen sowohl eine Wechselwirkung des PDI mit den CoMoCat-SWCNT, wie auch die veränderten Eigenschaften des Nanohybrides verdeutlicht werden.

In **Abb. 7.3-14** ist die schematische Struktur des gebildeten CoMoCat-(Mix)/PDI-Hybridsystems dargestellt. Aus diesem wird ersichtlich, dass aufgrund der gegebenen Größe des aromatischen Ringsystems des PDI Moleküls dieses sehr gut über π–π-Wechselwirkungen eine starke nichtkovalente Bindung mit dem π-System der Kohlenstoffnanoröhren ausbilden kann.

Die Suspendierung der CoMoCat-SWCNT erfolgt entsprechend der in **Kapitel 5.3.1** beschriebenen Prozedur in einer mit Phosphat gepufferten PDI Lösung in D_2O und einem eingestellten pH-Wert von 7,2. An dieser Stelle ist anzumerken, dass nicht nur eine CoMoCat-(Mix)/PDI-Suspension in D_2O präpariert worden ist, sondern drei verschiedene. Eine Suspension mit einem Überschuss an PDI sowie eine zweite Suspension mit einem Überschuss an CoMoCat-SWCNT. Die dritte und letzte Suspension ist aus einem Diffusionsexperiment heraus entstanden (Teebeutel-Experiment, siehe **Kapitel 5.3.2**). Die Präparation dieser verschiedenen Suspensionen dient der Verdeutlichung der auftretenden neuen Eigenschaften des CoMoCat-(Mix)/PDI-Hybrides gegenüber den Referenzsystemen aufgrund der Wechselwirkung der beiden Substanzen im Nanohybridsystem.

7.3.2.1 Rasterkraftmikroskopie

Vor der spektroskopischen Analyse des CoMoCat-(Mix)/PDI-Systems wird mittels AFM-Mikroskopie die Eigenschaft des PDI in Hinblick auf den Grad der Entbündelung der Röhren überprüft.

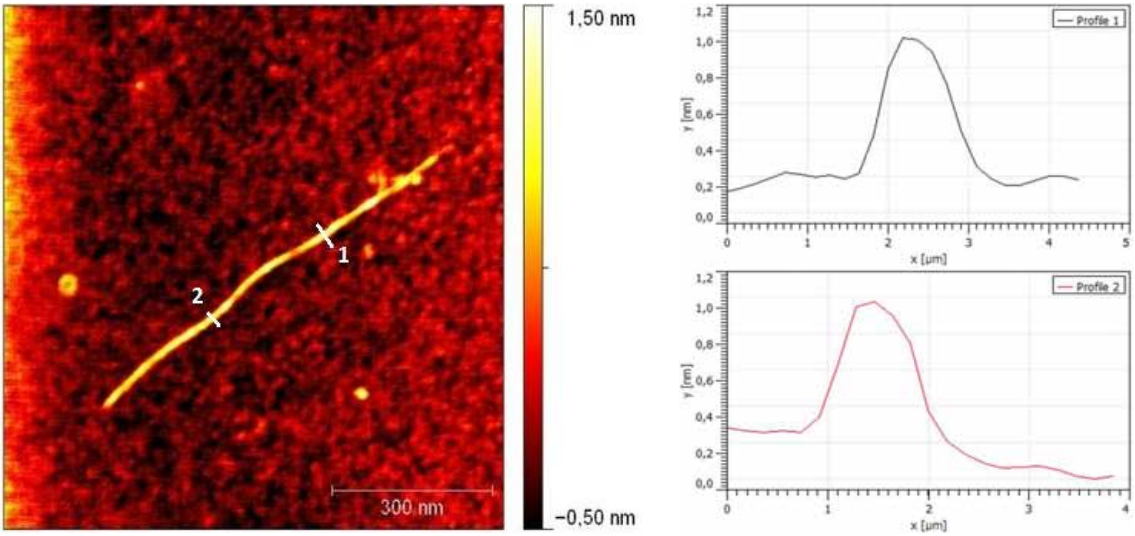


Abb. 7.3-15: *AFM Aufnahme (links) und die zugehörigen Höhenprofile (rechts) einer CoMoCat-(Mix)/PDI-Suspension in D_2O mit PO_4^{3-}-Puffer.*

In **Abb. 7.3-15 (links)** ist ein AFM-Bild der CoMoCat-(Mix)/PDI-Suspension in D_2O dargestellt, welches klar nur eine einzelne Kohlenstoffnanoröhre zeigt. Diese Erkenntnis deckt sich sehr gut mit bereits in der Literatur beschriebenen Beobachtungen für SWCNT/PDI-Suspensionen.[80],[155]

So ermöglicht PDI eine sehr gute Dispergierung der Röhren und ebenfalls eine sehr gute Entbündelung dieser, insbesondere der kleineren Durchmesser, wodurch über Monate stabile Suspensionen gebildete werden. Auf der rechten Seite sind zwei Höhenprofile der vermessenen CoMoCat-Röhre abgebildet, die beide einen Wert von 0,8 nm für den Durchmesser der Röhre liefern, der sehr gut der angegebenen Durchmesserverteilung des CoMoCat-Ausgangsmaterials entspricht.[109] Die Länge der isolierten Röhre beträgt ca. 1,0 µm. Des Weiteren sind zwei kleinere helle Punkte ersichtlich, die kristallinem Phosphatsalz aus dem Puffer zugeordnet werden können, welches im Überschuss in der Probe vorhanden ist und durch den Waschprozess bei der AFM-Probenpräparation nicht vollständig entfernt werden konnte.

7.3.2.2 Stationäre Spektroskopie

Für die weiterführende Charakterisierung des Nanohybridsystems CoMoCat-(Mix)/PDI in D_2O erfolgen in diesem Unterpunkt die tiefergehenden Betrachtungen der optischen und elektronischen Eigenschaften mittels diverser stationärer wie auch zeitaufgelöster spektroskopischer Messmethoden.

7.3.2.2.1 Ramanspektroskopie

Beginnend mit der Ramanspektroskopie, soll zuerst das neue Hybridmaterial auf mögliche durch die Präparation induzierte Defektstellen im π-System der Röhren untersucht werden. Zudem werden durch auftretende Verschiebungen der Ramanbanden und anhand der Bandenformen erste Information bzgl. einer elektronischen Wechselwirkung zwischen dem PDI und den CoMoCat-SWCNT erhalten.

In **Abb. 7.3-16** sind vergleichend die Ramanspektren sowohl der Feststoffe (**links**) als auch der Suspensionen (**rechts**) der CoMoCat-(Mix)/PDI-Probe in D_2O und der SWCNT-Referenzsysteme CoMoCat-(Mix) bzw. CoMoCat-(Mix)/SDBS in D_2O dargestellt. Einen detaillierten Überblick über den RBM-Bereich und die HEM-Region dieser Ramanspektren erhält man durch die Abbildungen **Abb. 9.3-21** und **Abb. 9.3-22** im **Kapitel 9.3.3.2** des spektroskopischen Anhangs. Des Weiteren sind die charakteristischen Zahlenwerte in den Tabellen **Tab. 7.3-10** und **Tab. 7.3-11** aufgelistet

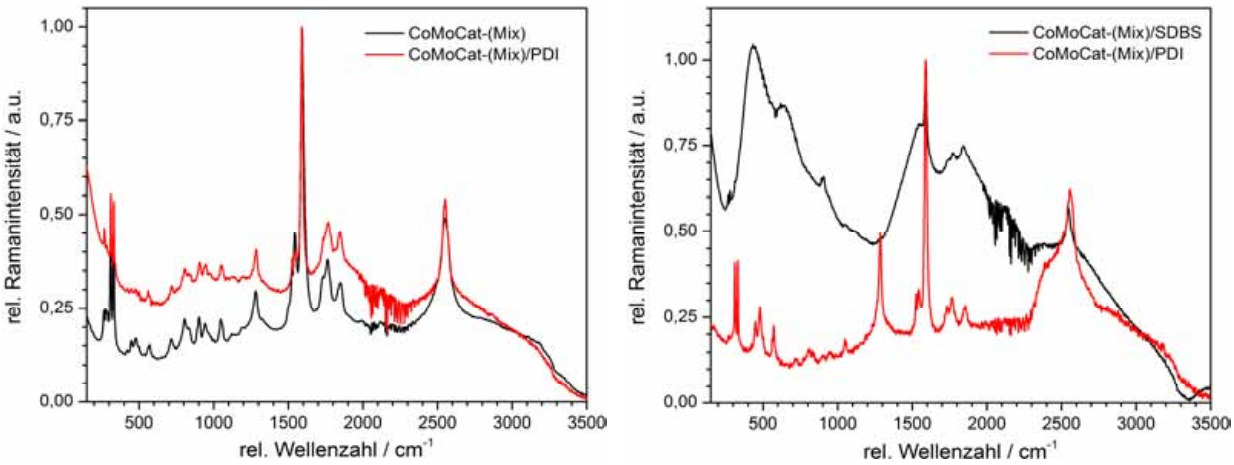


Abb. 7.3-16: *FT-Ramanspektren (λ_{Ex} = 1064 nm) der Feststoffe CoMoCat-(Mix) und CoMoCat-(Mix)/PDI (links) und deren Suspensionen (rechts).*

SWCNT	$\tilde{\nu}$ (RBM) / cm^{-1}	d_{SWCNT} / nm	(n,m) [117]	$\tilde{\nu}$ (D) / cm^{-1}	$\tilde{\nu}$ (BWF/G^+) / cm^{-1}	D:G^+
CoMoCat-(Mix)-Feststoff	265	0,89	(7,6)	1282	1525	1:5,8
	278	0,83	(7,5)		1544	(0,171)
	287	0,84	(8,4)		1592	
	309	0,75	(6,5)			
	330	0,70	(6,4)			
CoMoCat-(Mix)/ PDI-Feststoff	268	0,89	(7,6)	1285	1526	1:6,3
	281	0,83	(7,5)		1544	(0,159)
	312	0,75	(6,5)		1590	
	331	0,70	(6,4)			

Tab. 7.3-10 *Übersicht der Feststoff-Ramandaten (λ_{Ex} = 1064 nm) von reinen CoMoCat-(Mix) und des Nanohybrids CoMoCat-(Mix)/PDI.*

Aus den Spektren und Zahlenwerten der Feststoffe ist ablesbar, dass die Präparationsmethode erneut keine signifikanten Defekte im π-System der CoMoCat-SWCNT erzeugt hat, da sich das Verhältnis der Fläche der D-Bande relativ zur Fläche der G^+-Bande nur gering verändert hat. Weiter ist eine Verschiebung der RBM-Banden zu höheren Wellenzahlen im CoMoCat-(Mix)/PDI-Hybrid gegenüber den reinen CoMoCat-(Mix) von 3 cm^{-1} erkennbar, was ein erster Hinweis auf eine starke elektronische Kopplung zwischen dem PDI und den CoMoCat-SWCNT innerhalb des Hybrids ist.[81],[92]

$\tilde{\nu}$ (RBM) / cm^{-1}	d_{SWCNT} / nm	(n,m) [117]	$\tilde{\nu}$ (D) / cm^{-1}	$\tilde{\nu}$ (BWF/G^+) / cm^{-1}	D:G^+
270	0,89	(7,6)	1286	1526	1:2,5
312	0,75	(6,5)		1543	(0,396)
331	0,70	(6,4)		1588	

Tab. 7.3-11 *Übersicht der Ramandaten des Systems CoMoCat-(Mix)/PDI in D_2O mit PO_4^{3-}-Puffer.*

Des Weiteren ist die G^+-Bande des CoMoCat/PDI-Hybridsystems bei 1590 cm^{-1} um 2 cm^{-1} zu kleineren Wellenzahlen gegenüber der G^+-Bande bei 1592 cm^{-1} im CoMoCat-(Mix)-Feststoff verschoben. Ebenfalls hat sich der Bandenform der G^+-Bande mit einem FWHM von 15 cm^{-1} verändert und ist damit viel schmaler als die G^+-Bande der Referenz, welche ein FWHM von 20 cm^{-1} aufweist. Diese Veränderungen sind abermals deutliche Hinweise auf die starke Wechselwirkung des PDIs mit dem π-System der Röhren sowie einer elektronischen Kommunikation in Form einer möglichen p-Dotierung der Kohlenstoffnanoröhren.[93]-[95]

In den Ramanspektren der CoMoCat-(Mix)/PDI-Suspensionen wird keine Fluoreszenz der SWCNT ersichtlich, trotz einer sehr guten Entbündelung der Röhren. Dennoch treten analog den Feststoffspektren Verschiebungen der Ramanbanden auf, was die zuvor getroffenen Aussagen bzgl. der PDI-CoMoCat-Interaktionen auch für die Suspension bestätigt.

7.3.2.2.2 UV/Vis-NIR-Absorptionsspektroskopie

Nachdem das CoMoCat-(Mix)/PDI-Hybridsystem mittels Ramanspektroskopie untersucht worden ist und erste Hinweise auf eine mögliche p-Dotierung der Röhren durch das PDI erhalten worden sind, wird in diesem Unterkapitel dieses System mit Hilfe der UV/Vis-NIR Absorptionsspektroskopie analysiert. Ziel ist es weitere Anhaltspunkte für die p-Dotierung der SWCNT zu erhalten, aber auch die bestehende Wechselwirkung zwischen den Kohlenstoffnanoröhren und den PDI Molekülen nachzuweisen.

In **Abb. 7.3-17** sind diesbezüglich die UV/Vis-NIR-Absorptionsspektren sowohl der Referenzen CoMoCat-(Mix)/SDBS und PDI in D_2O, als auch die der CoMoCat-(Mix)/PDI-Suspension in D_2O mit Überschuss an PDI (**links**) und mit Überschuss an PDI bzw. CoMoCat-(Mix) (**rechts**) abgebildet. Im spektroskopischen Anhang sind ergänzend dazu die Vergrößerungen des sichtbaren Spektralbereichs und der NIR-Region dieser Absorptionsspektren dargestellt (siehe **Abb. 9.3-23** und **Abb. 9.3-24**).

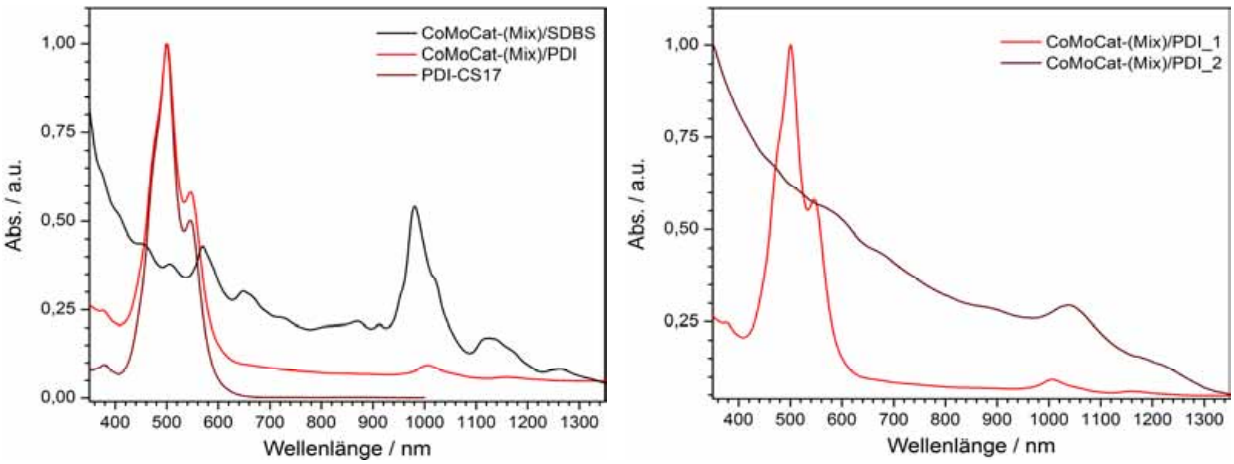


Abb. 7.3-17: *Vergleich der UV/Vis-NIR-Absorptionsspektren der Referenzen und einer CoMoCat-(Mix)/PDI-Suspension in D_2O mit PO_4^{3-}-Puffer mit Überschuss an PDI (links) und der Suspensionen mit Überschuss an PDI bzw. CoMoCat-SWCNT (rechts).*

Bei der Betrachtung des UV/Vis-NIR-Absorptionsspektrums der CoMoCat-(Mix)/PDI-Suspension in D_2O mit Überschuss an CoMoCat-Material fällt auf, dass im Bereich zwischen 500 und 550 nm keine Absorption des PDI erkennbar ist, da diese von der in einer höheren Konzentration vorliegenden CoMoCat-S_{22}-Absorption überlagert wird. In der NIR-Region kann jedoch eine sehr starke Verbreiterung in Verbindung mit einer größeren bathochromen Verschiebung der S_{11}-Absorption der Röhren beobachtet werden. Aufgrund der höheren Konzentration an CoMoCat-SWCNT vermag daher das PDI in dieser vorliegenden Konzentration nicht die Kohlenstoffnanoröhrenbündel aufzubrechen, woraus dieses Absorptionsprofil der CoMoCat-SWCNT im NIR resultiert.

Substanz	(n,m)	d_{SWCNT} / nm	λ (Abs.) / nm	λ_{Lit} (S_{11}) / nm [6]
PDI	---	---	378	
PDI	---	---	500	
PDI	---	---	546	
CoMoCat	(6,5)	0,75	1006	975
CoMoCat	(7,6)	0,90	1159	1122

Tab. 7.3-12 *Zusammenfassung der Absorptionsdaten einer CoMoCat-(Mix)/PDI-Suspension in D_2O mit PO_4^{3-}-Puffer (Überschuss an PDI).*

Dem gegenüber steht die Beobachtung für das UV/Vis-NIR-Absorptionsspektrum der CoMoCat-(Mix)/PDI-Suspension in D_2O mit Überschuss an PDI. Dieses zeigt im Vis-Bereich die bekannte charakteristische Signatur von aggregiertem PDI ohne Verschiebungen bzgl. der PDI Referenz in D_2O. Hingegen sind im NIR die Absorptionsbanden der CoMoCat-SWCNT gegenüber dem Referenzsystem CoMoCat-(Mix)/SDBS in D_2O verbreitert und in der Absorbanz sowohl stark verringert als auch um über 20 nm bathochrom verschoben (siehe **Tab. 7.3-12**). Die Ergebnisse der AFM-Mikroskopie und Ramanspektroskopie zeigten, dass in der CoMoCat-(Mix)/PDI-Suspension in D_2O ein Großteil der CoMoCat-SWCNT als isolierte Röhren und nur wenige in kleineren Bündel vorliegen. Demnach sind die erhaltenen Resultate der Absorptionsmessungen eindeutig auf die Wechselwirkung und elektronische Kopplung des PDIs mit den SWCNT zurückzuführen und nicht auf Kohlenstoffnanoröhren-Aggregate, da diese sich anders verhalten, wie in **Abb. 7.3-17** (**rechts**) gezeigt.

Als abschließender Beweis der stattfindenden Wechselwirkung des PDI mit den CoMoCat-SWCNT in Verbindung mit der guten Entbündelung dieser ist ein Teebeutel-Experiment durchgeführt worden. Dazu sind zwei Tropfen der PDI Lösung auf dem Küvettenboden eingetrocknet worden und anschließend mit einer CoMoCat-(Mix)/SDBS-Suspension in D_2O vorsichtig überschichtet worden, deren SDBS-Konzentration so gering gewählt worden ist, dass die CoMoCat-SWCNT gerade noch stabil in der Suspension gehalten werden konnten. Letztendlich setzte ein Diffusionsprozess des PDI in die CoMoCat-(Mix)/SDBS-Suspension in D_2O ein, woraus die in **Abb. 7.3-18** dargestellten Spektren resultierten. Für die bessere Verdeutlichung der zeitlichen Änderungen der Absorption sowohl des PDIs als auch der CoMoCat-Nanoröhren sind die differentiellen Absorptionsspektren abgebildet. Aus diesen Spektren wird ersichtlich, dass anfangs das PDI als Aggregate vorlag, diese aber nach einer gewissen Zeit aufgrund der Interaktion mit den Nanoröhren aufgebrochen werden und die Absorption der PDI Monomere beobachtet werden kann (siehe **Abb. 7.3-18, oben links**). Nach einer gegebenen Zeit liegt das PDI im Überschuss in der Suspension vor, wodurch sich wieder die Aggregatssignatur des PDI ausbildet (siehe **Abb. 7.3-18, oben rechts**). Eine synergetische Beobachtung kann für die S_{11}-Absorption der CoMoCat-SWCNT gemacht werden. Anfangs nimmt die Absorbanz der CoMoCat-(Mix)/SDBS-Suspension in D_2O bei 985 nm stetig ab (siehe **Abb. 7.3-18, unten links**), wohingegen die des neugebildeten CoMoCat-(Mix)/PDI-Hybrids bei 1034 nm sukzessive zunimmt (siehe **Tab. 7.3-13**). Zur besseren Verdeutlichung sind im **Kapitel 9.3.3.2** des spektroskopischen Anhangs in **Abb. 9.3-25** die 2D Projektion des Teebeutelexperimentes und in **Abb. 9.3-26** ausgewählte differentielle UV/Vis-NIR-Absorptionsspektren des Teebeutelexperimentes dargestellt.

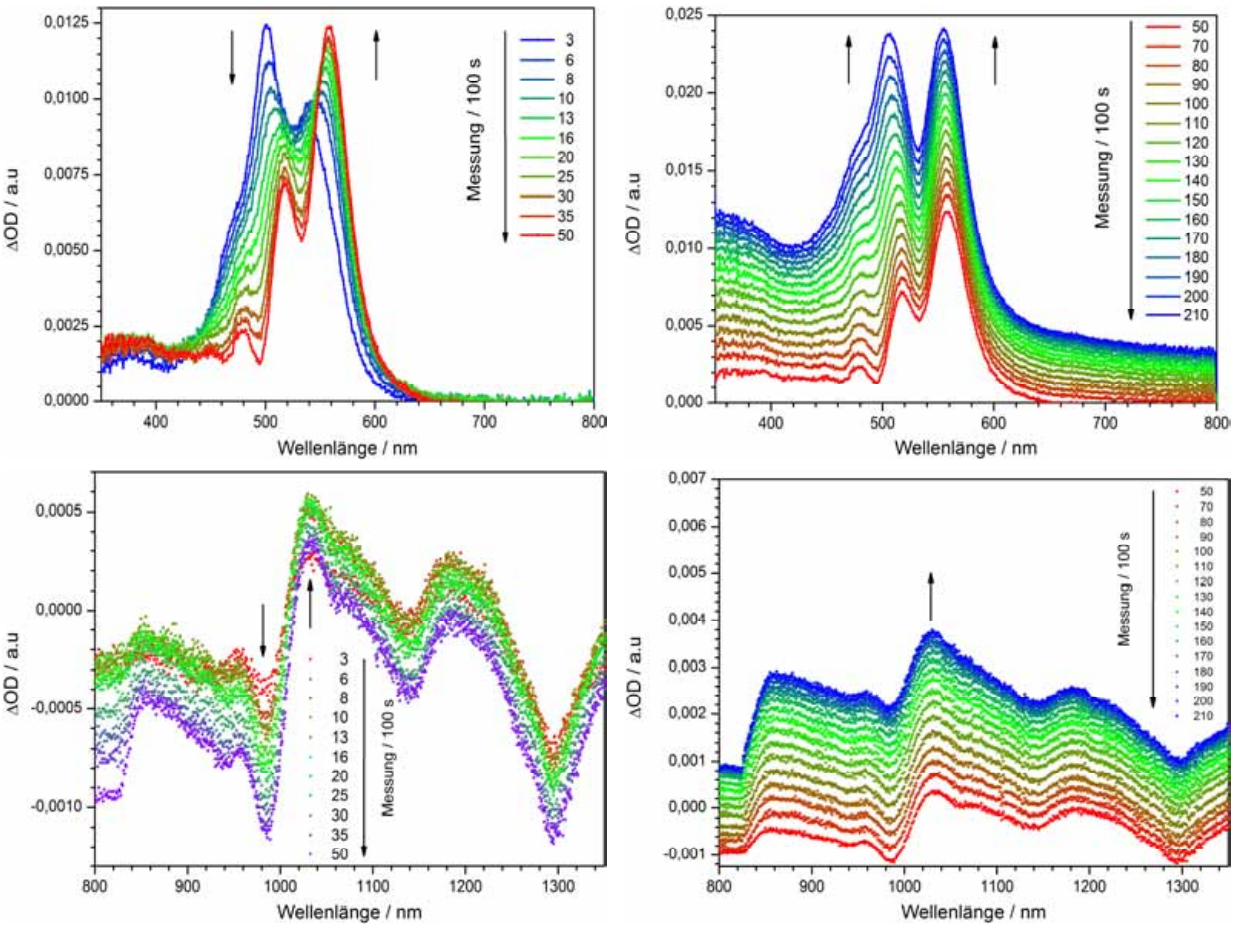


Abb. 7.3-18: *Differentielle UV/Vis-NIR-Absorptionsspektren des Teebeutelexperimentes mit Vergrößerung des Vis-Bereiches (oben) und mit Vergrößerung des NIR-Bereiches (unten).*

Die Varianz des Absorptionsmaximums von 1034 nm gegenüber den zuvor erwähnten 1006 nm liegt in der Tatsache begründet, dass diese Suspension nicht mit Ultraschall behandelt worden ist, welcher das PDI beim Aufbrechen der Aggregate unterstützt, sondern nur auf einem Diffusionsprozess des PDI basiert und damit größere Bündel noch in der Suspension vorliegen werden.

Absorptionsbanden / nm				
PDI (Aggregat)	PDI (Monomer)	CoMoCat (SDBS)	CoMoCat (PDI)	λ_{Lit} (S_{11}) / nm [6]
---	480	985	1034	975
501	517	1140	1180	1122
542	558	---	---	---

Tab. 7.3-13 *Zusammenfassung der Absorptionsdaten des Teebeutelexperimentes.*

7.3.2.2.3 NIR-Fluoreszenzspektroskopie

Nachdem in der S_{11}-Absorption der CoMoCat-(Mix)/PDI-Suspension in D_2O gegenüber dem Referenzsystem CoMoCat-(Mix)/SDBS in D_2O erhebliche Unterschiede beobachtet werden konnten, soll dies mittels der NIR-Emissionspektroskopie verifiziert werden.

Diesbezüglich sind in **Abb. 7.3-19** (**links**) die normierten NIR-Emissionsspektren mit einer Laseranregung von 676 nm der Referenzsysteme und der CoMoCat-(Mix)/PDI-Suspension in D_2O mit Überschuss an CoMoCat-Material abgebildet. Die CoMoCat-(Mix)/PDI-Suspension in D_2O mit Überschuss an PDI weist eine starke Emission der PDI Aggregate auf, welche jegliche evtl. auftretenden Emissionen der Kohlenstoffnanoröhren überlagert.

Ergänzend dazu sind im spektroskopischen Anhang in **Abb. 9.3-27** die NIR-Emissionsspektren der Referenzen bei verschiedenen Laseranregungswellenlängen und in **Abb. 9.3-28** die entsprechenden NIR-Emissionsspektren der CoMoCat-(Mix)/PDI-Suspension in D_2O mit Überschuss an CoMoCat-Material dargestellt.

Aus den Spektren geht analog der S_{11}-Absorption der CoMoCat-(Mix)/PDI-Suspension in D_2O eine Verschiebung der NIR-Emissionsbandenmaxima sowie eine starke Löschung der SWCNT-Emission um einen Faktor 10 hervor, weshalb als Anregungsquelle ein Laser verwendet worden ist.

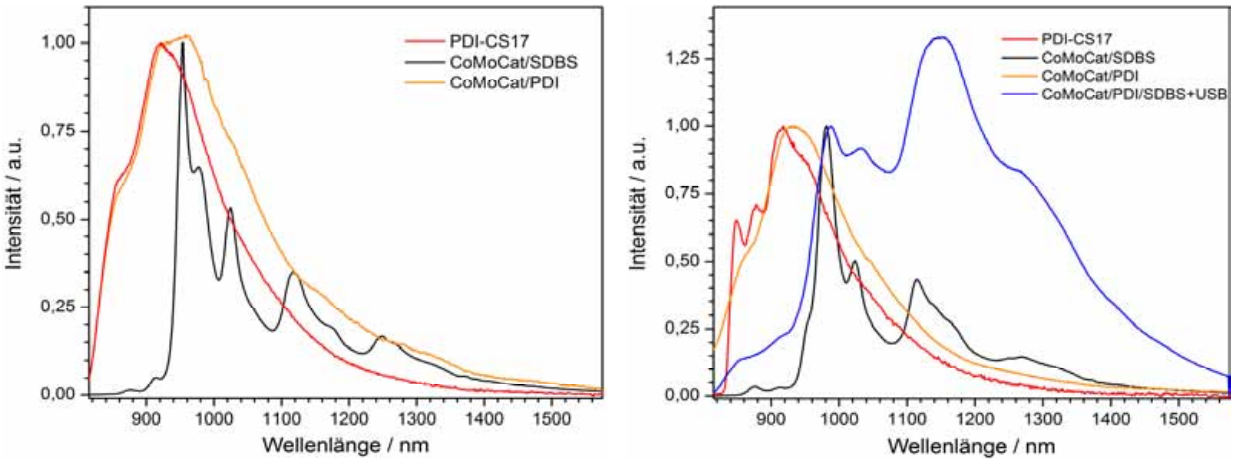


Abb. 7.3-19: *Normierte NIR-Emissionsspektren mit Laseranregung (λ_{Ex} (Kr Laser) = 676 nm) der Referenzen und einer Suspension von CoMoCat-(Mix)/PDI in D_2O mit PO_4^{3-}-Puffer mit Überschuss an CoMoCat-(Mix) (links) und nach Zugabe von SDBS z.Z. Ultraschall für 5 min (rechts).*

(n,m)	d_{SWCNT} / nm	$\lambda_{(Mix/SDBS)}$ / nm (532 nm)	$\lambda_{(Mix/PDI)}$ / nm (532 nm)	$\lambda_{(Mix/SDBS)}$ / nm (676 nm)	$\lambda_{(Mix/PDI)}$ / nm (676 nm)	λ_{Lit} (S_{22}) / nm [6]
(9,1)	0,76	925	933	---	915	912
(6,5)	0,75	986	1048	1026	980	975
(7,5)	0,83	1033	1065	---	1022	1023
(7,6)	0,9	1140	1190	1159	1130	1122
(8,7)	1,03	1260	---	1280	1270	1267

Tab. 7.3-14 *Zusammenfassung der NIR-Emissionsdaten einer CoMoCat-(Mix)/ SDBS-Suspension in D_2O und einer CoMoCat-(Mix)/PDI-Suspension in D_2O mit PO_4^{3-}-Puffer und Überschuss an CoMoCat-(Mix).*

Die Verschiebung und die Verringerung der Emissionsintensität basieren auf der Wechselwirkung mit PDI, weil durch die Zugabe von SDBS als Feststoff diese Effekte umgekehrt werden können. Dadurch ergeben sich die bekannten Emissionsmaxima sowie höhere Emissionsintensität, ähnlich einer CoMoCat-(Mix)/SDBS-Suspension in D_2O (siehe **Abb. 7.3-19, rechts** und **Tab. 7.3-14**). Für eine Überprüfung und bessere Verdeutlichung der beschriebenen Beobachtung sind 3D NIR-Emissionsmessungen mit den beiden eben beschriebenen Suspensionen durchgeführt worden (siehe **Abb. 7.3-20**).

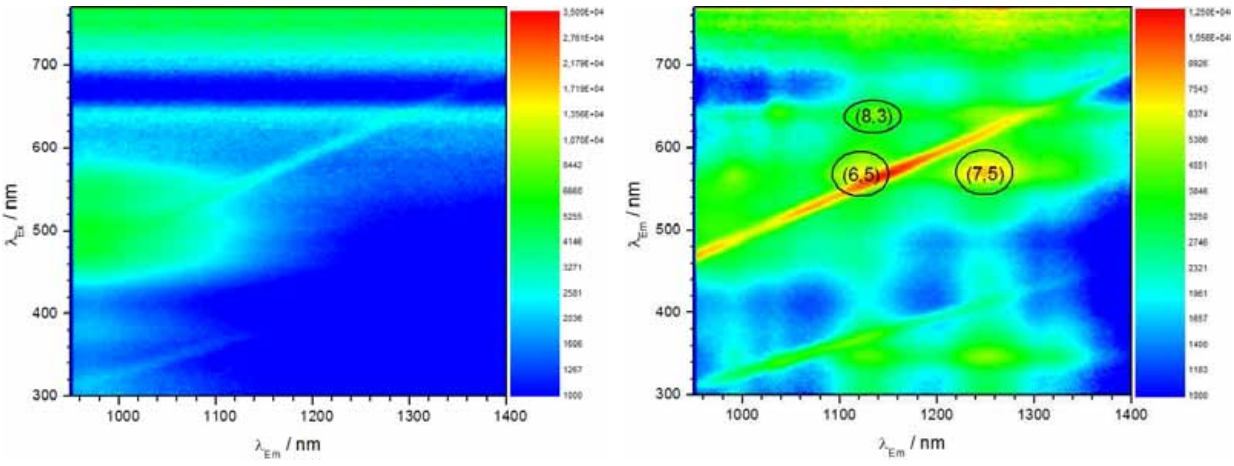


Abb. 7.3-20: *2D Projektionen der NIR-Emissionsmessungen der CoMoCat-(Mix)/ PDI-Suspension in D_2O mit PO_4^{3-}-Puffer (links) und CoMoCat-(Mix)/ PDI-Suspension in D_2O mit PO_4^{3-}-Puffer und SDBS z.Z. Ultraschall für 5 min (rechts).*

Anhand der 3D NIR-Emissionsspektren ist sowohl die starke Emission der freien PDI Aggregate ersichtlich wie auch der Einfluss des SDBS, welches das PDI von der Oberfläche der Röhren verdrängt und somit die ursprüngliche SWCNT-NIR-Emission zurückgewonnen werden kann (siehe **Abb. 7.3-20, rechts**). Es ist jedoch offensichtlich, dass das SDBS bevorzugt das PDI der größeren Röhrendurchmesser verdrängt, wodurch die Emission dieser SWCNT deutlich höher ist, als die Emission der Röhren mit kleineren Durchmessern, welche noch mit dem PDI wechselwirken. Das selektive Verhalten des PDI in Hinsicht auf eine stärkere Wechselwirkung mit SWCNT mit kleineren Röhrendurchmesser, ist ebenfalls Literatur-bekannt und konnte mit diesem Experiment bestätigt werden.[37],[155],[167],[168]

7.3.2.3 fs transiente Absorptionsspektroskopie (TA)

Mit Hilfe der stationären Spektroskopie konnte sowohl die Wechselwirkung des PDI mit den CoMoCat-SWCNT, als auch das Vorhandensein einer starken elektronischen Kommunikation der beiden Molekülarten untereinander festgestellt werden. Die sich jetzt ergebende Frage ist die nach der Natur der elektronischen Interaktion. Weiterhin gilt zu klären, ob es eine Art des photoinduzierten Elektronentransfers mit den Kohlenstoffnanoröhren als photochemisch aktiven Elektronendonor oder aber, ob es eine elektronische Grundzustandswechselwirkung in Form einer möglichen p-Dotierung der CoMoCat-Röhren durch das PDI ist. Dies soll im Folgenden mittels zeitaufgelöster fs transiente Absorption untersucht werden.

Hierfür sind erneut die beiden CoMoCat-(Mix)/PDI-Suspensionen in D_2O mit Überschuss an PDI und an CoMoCat-(Mix)-Material sowie die CoMoCat-(Mix)/PDI-Suspension in D_2O mit SDBS verwendet worden. Als Referenzsystem dient abermals eine CoMoCat-(Mix)/SDBS-Suspension in D_2O. Des Weiteren sind für die Anregung der Suspensionen mit 387 nm und 775 nm zwei unterschiedliche Wellenlängen benutzt worden, so dass mit 387 nm beide Komponenten gleichzeitig angeregt werden bzw. mit 775 nm ausschließlich die CoMoCat-SWCNT.

Dadurch ergibt sich die Möglichkeit für die Bestimmung der Art des photoinduzierten Elektronentransfers. Liegt hierbei ein reduktiver Elektronentransfer über den angeregten Zustand des PDI vor oder aber ein oxidativer Elektronentransfer über die Anregung des Elektronendonors, den CoMoCat-Nanoröhren.

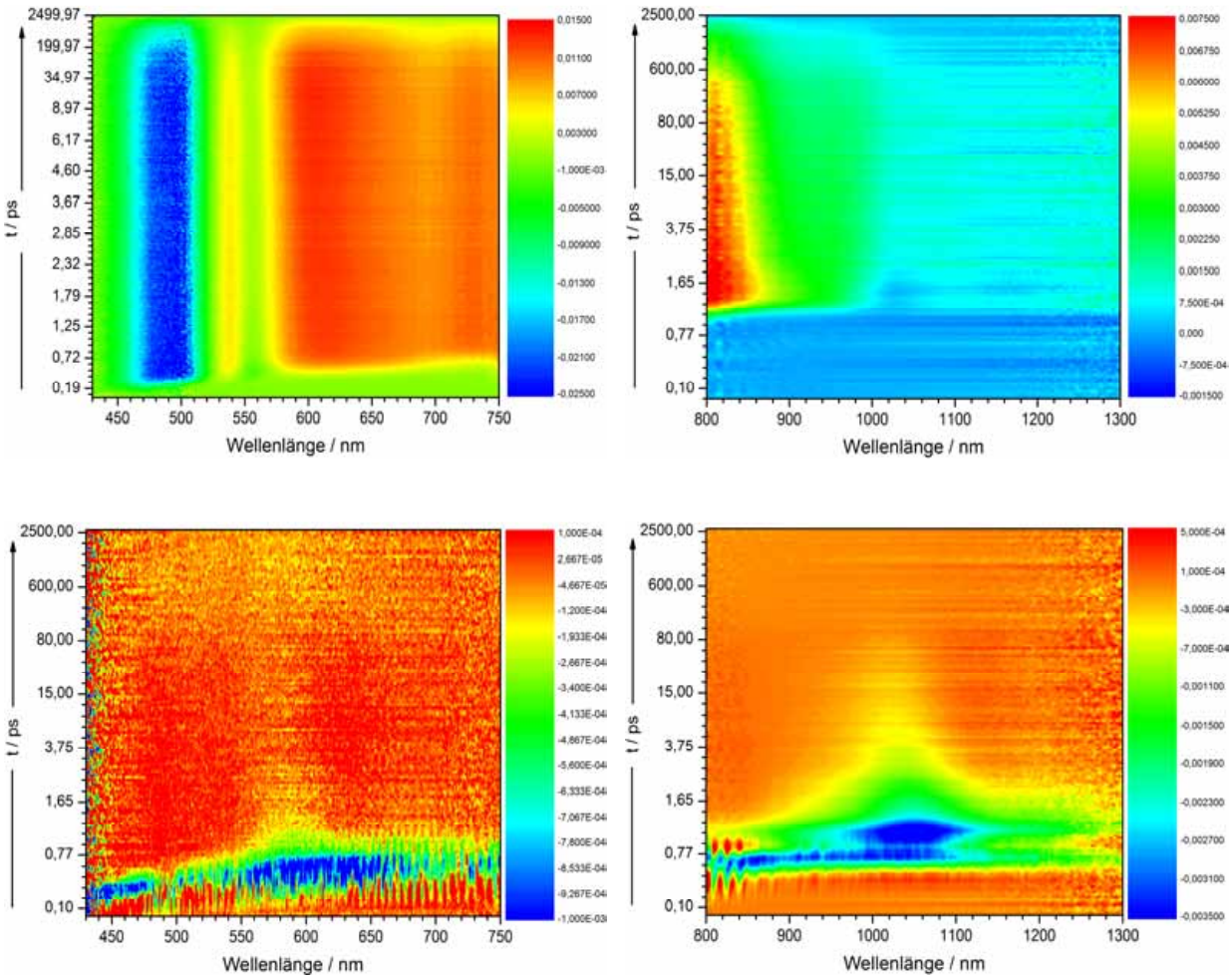


Abb. 7.3-21: *2D Projektionen der fs transiente Absorptionsmessungen (λ_{Ex} = 387 nm, P = 200 nJ) der CoMoCat-(Mix)/PDI-Suspension in D_2O mit PO_4^{3-}-Puffer mit Überschuss an PDI (oben) und Überschuss an CoMoCat-(Mix) (unten).*

In **Abb. 7.3-21** sind die 2D Projektionen der fs transiente Absorptionsspektren einer CoMoCat-(Mix)/PDI-Suspension in D_2O mit einem Überschuss an PDI (**oben**) und mit Überschuss an CoMoCat-(Mix) (**unten**) dargestellt, die mit einem Anregungspuls von 387 nm angeregt worden sind. Des Weiteren sind diese bei 387 nm angeregten Suspensionen sowie die CoMoCat-(Mix)/ PDI-Suspension in D_2O mit SDBS für den NIR-Bereich als differentielle fs transiente Absorptionsspektren in **Abb. 7.3-22** abgebildet. Die zugehörigen Kinetiken mit ausgewählten Wellenlängen sind im spektroskopischen Anhang in **Abb. 9.3-29** aufgezeigt.

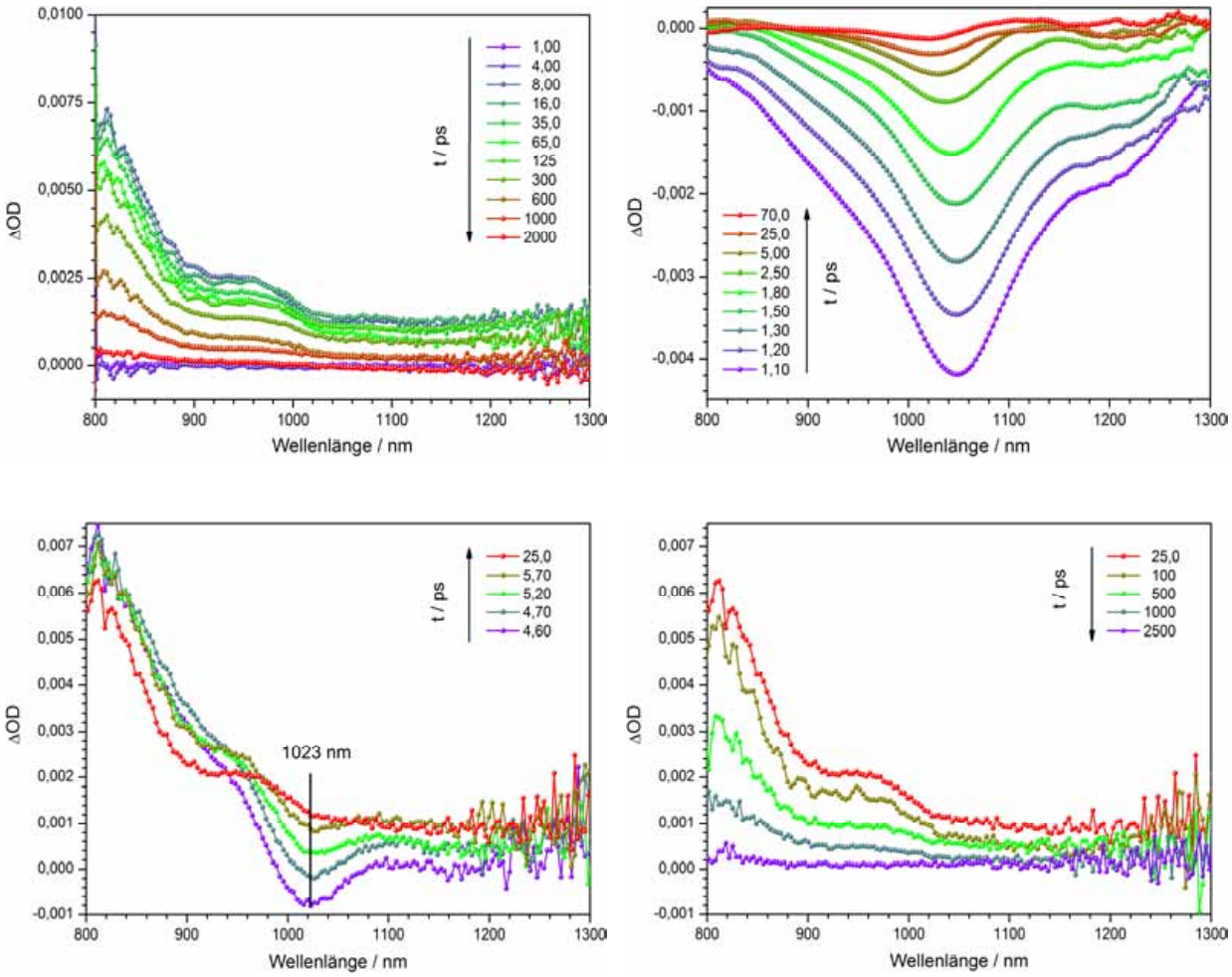


Abb. 7.3-22: *fs transiente Absorptionsspektren (λ_{Ex} = 387 nm, P = 200 nJ) der Suspensionen: CoMoCat-(Mix)/PDI in D_2O mit PO_4^{3-}-Puffer mit Überschuss an PDI (oben links) und CoMoCat-(Mix) (oben rechts) bzw. nach Zugabe von SDBS z.Z. Ultraschall für 5 min (unten).*

Den fs transiente Absorptionsspektren der CoMoCat-(Mix)/PDI-Suspension in D_2O mit einem Überschuss an PDI ist sowohl im Vis- wie auch im NIR-Bereich klar die Signatur des aggregierten PDI zu entnehmen, wie sie bereits in **Abb. 7.3-8** im **Kapitel 7.3.1.2.3** dargestellt und erläutert wurden sind. Zudem sind für diese Transienten auch die entsprechenden Abklingzeiten bestimmt worden (siehe **Tab. 7.3-15**). Eine Abweichung bzgl. der PDI in D_2O besteht jedoch. Hingegen konnte eine neue sehr kurze Zeitkonstante von 1,2 ps in der Dynamik für den Vis-Bereich bzw. 5,2 ps für die NIR-Region (siehe **Tab. 7.3-15**) bestimmt werden, welche dem Hybridsystem zugehörig ist. Diese kann an dieser Stelle noch nicht klar einem photochemischen Prozess zugeordnet werden kann.

Grundsätzlich ist jedoch zu dieser Suspension zu sagen, dass die Signaturen des aggregierten und im Überschuss vorliegenden PDI alle sonstigen Signaturen des Hybridsystems überlagern und somit keine Aussage getroffen werden können. Ausschließlich in den Abklingdynamiken werden Unterschiede ersichtlich.

Für die Bestätigung dieser Beobachtung und um abermals die Wechselwirkung des PDI mit den CoMoCat-SWCNT zu verifizieren, ist dieser Suspension erneut SDBS als Feststoff zugegeben und für 5 min mit Ultraschall behandelt worden. In **Abb. 7.3-22** (**unten**) sind für die NIR-Region die differentiellen fs transiente Absorptionsspektren der CoMoCat-(Mix)/PDI-Suspension in D_2O mit SDBS abgebildet. Sie zeigen sehr deutlich die Ausbildung der CoMoCat-typischen (6,5)-Exzitonen bei 1010 nm. Die anschließende Exzitonenrekombination erfolgt jedoch mit 2,4 ps sehr schnell, wodurch nach 25 ps auch hier die Signatur des aggregierten PDI wieder ersichtlich wird.

Werden hingegen die fs transiente Absorptionsspektren der CoMoCat-(Mix)/PDI-Suspension in D_2O mit Überschuss an CoMoCat-(Mix) betrachtet, so können die charakteristischen Signaturen der erzeugten SWCNT-Exzitonen im sichtbaren Spektralbereich aber auch im NIR beobachtet werden. Diese spiegeln aufgrund der geringen PDI Konzentration die Eigenschaften von gebündelten Röhren wider. Anhand der breiten bathochrom verschobenen Minima in Verbindung mit einer relativ schnellen Exzitonenrekombination von 4,9 ps wird dies ersichtlich (siehe **Tab. 7.3-15**). Letztendlich kann dadurch ebenfalls keine Aussage bzgl. des CoMoCat-(Mix)/PDIs getroffen werden.

Aufgrund dessen sind die beiden CoMoCat-(Mix)/PDI-Suspensionen in D_2O mit einem Überschuss an PDI und CoMoCat-(Mix) mit einem Anregungspuls von 775 nm untersucht worden, um ausschließlich die CoMoCat-SWCNT anzuregen. Die überlagernden Signaturen der PDI Aggregate können somit nicht in Erscheinung treten.

Diesbezüglich sind in **Abb. 7.3-23** für die NIR-Region die differentiellen fs transiente Absorptionsspektren der beiden CoMoCat-(Mix)/PDI-Suspensionen in D_2O abgebildet. In den Spektren für die CoMoCat-(Mix)/PDI-Suspension in D_2O mit einem Überschuss an PDI ist diesmal mit 775 nm Anregung sowohl eine sehr breite (6,5)-S_{11}-Exziton-Signatur als auch eine etwas besser aufgelöste (7,6)-S_{11}-Exziton-Signatur bei 1175 nm erkennbar, die mit einer Zeit von 5,0 ps rekombinieren. Für die Spektren der CoMoCat-(Mix)/PDI-Suspension in D_2O mit einem Überschuss an CoMoCat-SWCNT zeichnet sich bzgl. der Signaturen der gebildeten S_{11}-Exziton ein anderes Bild ab. So ist die Signatur des (6,5)-S_{11}-Exzitons mit 775 nm Anregung für diese Suspension spektral sehr gut aufgelöst und zeigt hier ein Minimum bei 960 nm auf. Des Weiteren sind die Signaturen des (7,5)-S_{11}-Exzitons bei 1040 nm und des (7,6)-S_{11}-Exzitons bei 1130 nm ersichtlich.

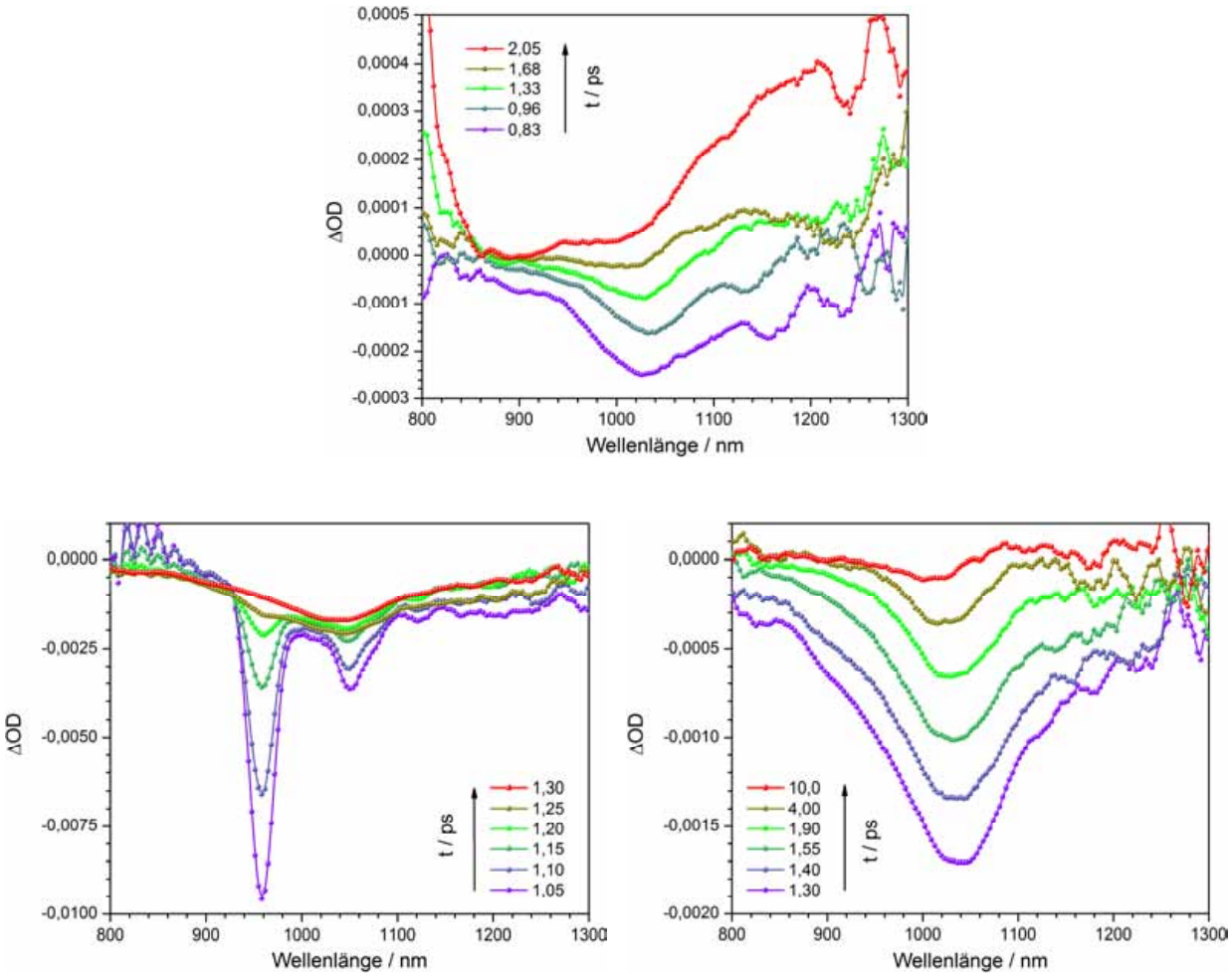


Abb. 7.3-23: *fs transiente Absorptionsspektren (λ_{Ex} = 775 nm, P = 200 nJ) der Suspensionen: CoMoCat-(Mix)/PDI in D_2O mit PO_4^{3-}-Puffer mit Überschuss an PDI (oben) und CoMoCat-(Mix) (unten).*

Diese S_{11}-Exzitonen werden jedoch mit 0,4 ps extrem schnell ausgelöscht, was der Ladungstrennung für das CoMoCat-(Mix)/PDI-Hybridsystem in D_2O zugeordnet werden kann. Schließlich bildet sich nach 1,3 ps eine vollständige neue Signatur für das CoMoCat-(Mix)/PDI-Hybridsystem in D_2O aus (siehe **Abb. 7.3-23, unten rechts**), die nicht nur die gleiche spektrale Struktur mit einem breiten Minimum zwischen 1030 und 1050 nm wie die CoMoCat-(Mix)/PDI-Suspensionen in D_2O mit einem Überschuss an PDI (siehe **Abb. 7.3-23, oben**) aufzeigt, sondern auch eine annähernd gleiche Abklingzeit mit 4,5 ps besitzt, verglichen mit den 5,0 ps für die andere Suspension (siehe **Tab. 7.3-15**).

Suspension	λ / nm	λ_{Ex} / nm	τ(1) / ps	τ(2) / ps	τ(3) / ps	τ(4) / ps	χ^2
CoMoCat-(Mix)/ PDI (Überschuss an PDI)	500	387	---	---	---	802	0,98
	730	387	---	1,07	39,8	765	0,99
	825	387	---	1,30	47,6	740	0,99
	950	387	---	2,33	77,1	683	0,99
	1025	775	0,65	5,10	---	---	0,94
CoMoCat-(Mix)/ PDI (Überschuss an CoMoCat)	1047	387	0,60	5,00	---	---	1,00
	960	775	0,75	---	---	---	0,99
	1030	775	0,45	4,76	---	---	0,98

Tab. 7.3-15 *Zusammenfassung der Abklingzeiten der Suspensionen: CoMoCat-(Mix)/PDI in D_2O mit PO_4^{3-}-Puffer mit Überschuss an PDI und CoMoCat-(Mix).*

Die zeitliche Komponente von ca. 4,8 ps ± 0,3 ps ist in jeder der (6,5)-Exziton-Dynamiken der hier untersuchten Nanohybridsysteme enthalten und ist unabhängig von der gewählten Anregungswellenlänge. Daraus kann geschlussfolgert werden, dass dies die Zeit für die Ladungsrekombination für das Nanohybridsystem CoMoCat-(Mix)/PDI in D_2O. Die Geschwindigkeitskonstante für die Ladungsrekombination (k_{CR}) beträgt entsprechend 2,08 x 10^{11} s^{-1}. Des Weiteren kann die Geschwindigkeitskonstante für die Bildung des Ladungsgetrenntenzustand (*CS*) mit etwa 0,6 ps ± 0,15 ps angegeben werden, wodurch die Geschwindigkeitskonstante für den ladungsgetrennten Zustand (k_{CS}) 1,65 x 10^{12} s^{-1} beträgt.

Annähernd gleiche Lebenszeiten für die Ladungstrennung und Rekombination sind bereits für die HipCO-SWCNT in Verbindung mit dem PDI Derivat in der Arbeit von Christian Ehli beschrieben worden und bestätigen somit die hiesigen Ergebnisse.[80]

7.3.2.4 Spektroelektrochemie

Eine Verifizierung der p-Dotierung der Kohlenstoffnanoröhren durch das PDI ist bis zu dieser Stelle der Arbeit noch nicht eindeutig erfolgt. Lediglich Hinweise darauf wurden in den diversen Messungen erhalten. Dementsprechend befassen sich die folgenden Unterkapitel mit der vollständigen spektroelektrochemischen Charakterisierung des CoMoCat-(Mix)/PDI-Hybridsystems in D_2O. Es soll eine eindeutige Klärung der Fragestellung bzgl. der p-Dotierung der Röhren in Folge der π–π-Wechselwirkung mit dem Perylendiimids stattfinden.

7.3.2.4.1 UV/Vis-NIR-Absorption-Spektroelektrochemie

Zu Beginn der spektroelektrochemischen Charakterisierung des CoMoCat-(Mix)/PDI-Hybridsystems in D_2O werden die Änderungen der optischen Übergänge in Gegenwart eines angelegten Potentials mit Hilfe der UV/Vis-NIR-Absorptionsspektroskopie verfolgt.

Entsprechend sind in **Abb. 7.3-24** die differentiellen UV/Vis-NIR-Absorptionsspektren der CoMoCat-(Mix)/PDI-Suspension in D_2O und NaCl (0,05 M) mit Überschuss an PDI als 3D Darstellung über 5 Redoxzyklen zwischen +0,4 und -0,8 V vs. Ag-Draht dargestellt. Eine andere Darstellung der gleichen Messung, ist als 2D Projektion ist im spektroskopischen Anhang in **Abb. 9.3-30** abgebildet. Aus diesen Abbildungen werden sehr gut die Änderungen der Absorbanzen gegenüber dem angelegten Potential ersichtlich. Diese Änderungen weisen bereits nach dem zweiten Redoxzyklus ein relativ reversibles Verhalten auf. Des Weiteren bilden sich für die CoMoCat-(Mix)/PDI-Suspension in D_2O und NaCl (0,05 M) mit Überschuss an PDI unter reduktiven Bedingungen von -0,7 V vs. Ag-Draht Absorptionsmaxima in der NIR-Region aus, die zweifelsfrei den optischen S_{11}-Übergängen der CoMoCat-SWCNT zugeordnet werden können.

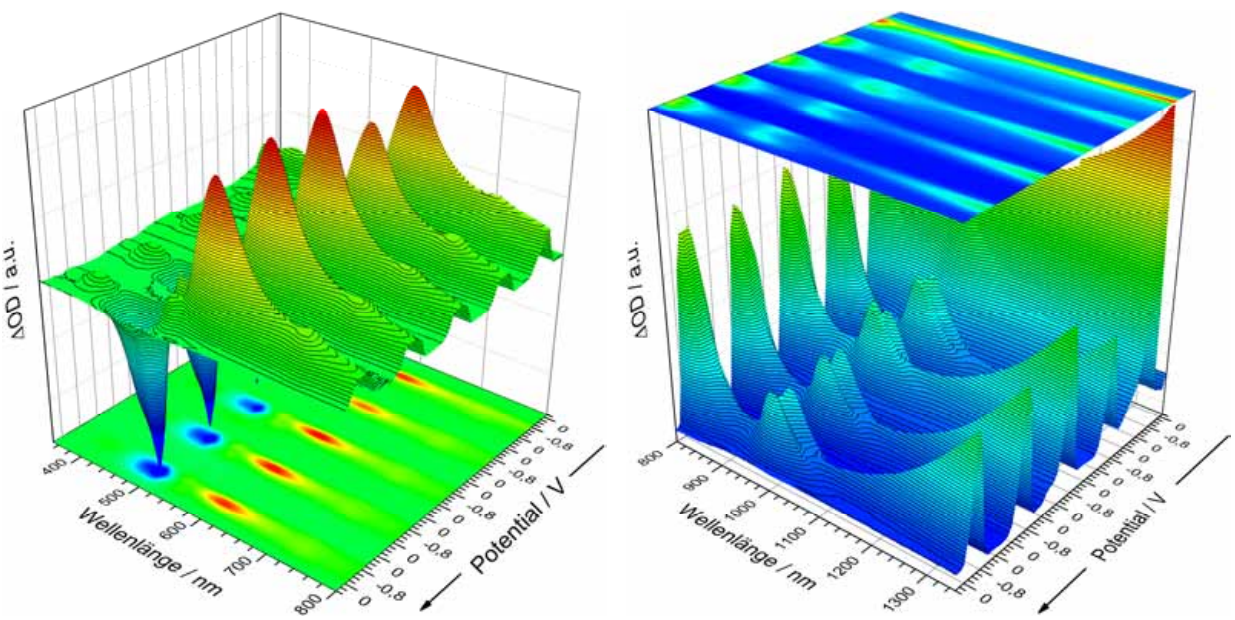


Abb. 7.3-24: *3D Darstellungen UV/Vis-NIR-Absorption-Spektroelektrochemie-Messung des Systems CoMoCat-(Mix)/PDI in D_2O mit PO_4^{3-}-Puffer und NaCl (0,05 M) (Überschuss an PDI) über 5 Zyklen zwischen +0,4 und -0,8 V vs. Ag-Draht mit Vergrößerung des Vis-Bereiches (links) und der NIR-Region (rechts).*

Potential	Absorptionsextrema / nm				
	PDI	PDI	CoMoCat	CoMoCat	CoMoCat
0,0 V	500	547	1010	1155	1175
+ 0,4 V	500	547	1012	1159	1179
- 0,8 V	500	547	1002	1156	1176

Tab. 7.3-16 *Absorptionsmaxima bei unterschiedlich angelegten Potentialen.*

Dies ist jedoch ein vollkommen inverses Verhalten des CoMoCat-(Mix)/PDI-Systems im Vergleich zu den bisher erhaltenen Ergebnissen für das Referenzsystems CoMoCat-(Mix)/SDBS in D_2O mit NaCl (0,05 M). Für das Referenzsystem sind nur Absorptionsmaxima bei einem angelegten Potential von 0,0 V vs. Ag-Draht beobachtet worden. Hingegen trat eine Verringerung der Absorbanz beim Angelegten eines Potentials aufgrund der Verschiebung des Fermi-Niveaus auf, welches direkt an die Art der elektrochemischen Dotierung gekoppelt ist (siehe **Kapitel 7.1.4.1**).

Schlussfolgernd daraus muss davon ausgegangen werden, dass die Kohlenstoffnanoröhren in dem Nanohybridsystem CoMoCat-(Mix)/PDI partiell positiv geladen sind, also einer p-Dotierung durch das PDI unterliegen. Diese Annahme kann auch eindeutig anhand der 2D Projektion der differentiellen Absorptionsänderungen über einen Redoxzyklus zwischen +0,4 und -0,8 V vs. Ag-Draht in **Abb. 7.3-25** (**links**) bestätigt werden. Aus dieser Darstellung wird ersichtlich, dass durch das Anlegen eines reduktiven Potentials von -0,7 V vs. Ag-Draht eine Erhöhung der Elektronendichte in den van Hove Singularitäten erfolgt, was wiederum zu einer Erhöhung der Übergangswahrscheinlichkeiten und somit zu einer Zunahme der Absorbanzen der Röhren führt.

Des Weiteren belegt die **Abb. 7.3-25** (**rechts**) zum einen sehr gut das bereits angesprochene reversible Verhalten des Systems gegenüber einem angelegten Potential. Zum anderen verifiziert es aber durch die auftretenden Maxima bei -0,7 V in den Potentialabhängigkeiten ausgewählter Absorptionsbanden auch, dass dies das notwendige Reduktionspotential ist, um die Elektronendichte der SWCNT im Nanohybridsystem CoMoCat-(Mix)/PDI auf das des ungeladenen Referenzsystems anzugleichen. Es entspricht jedoch auch exakt dem ersten Reduktionspotential des Perylendiimids [165] und bestätigt damit abschließend die erhaltenen Ergebnisse, dass im Nanohybridsystem CoMoCat-(Mix)/PDI die CoMoCat-SWCNT durch das PDI p-dotiert sind.

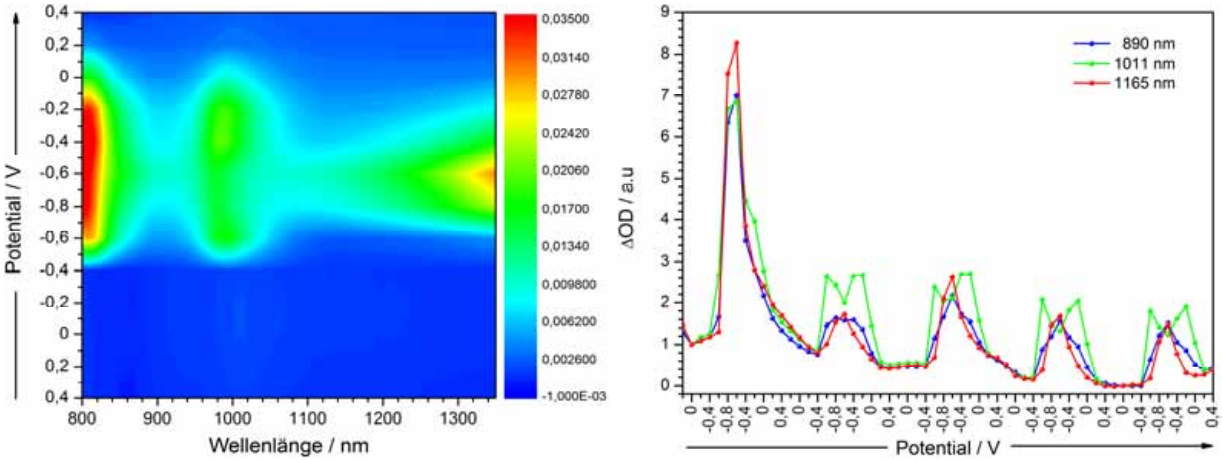


Abb. 7.3-25: *2D Projektion der UV/Vis-NIR-Absorption-Spektroelektrochemie-Messung des Systems CoMoCat-(Mix)/PDI in D_2O mit PO_4^{3-}-Puffer und NaCl (0,05 M) (Überschuss an PDI) für einen Redoxzyklus zwischen +0,4 und -0,8 vs. Ag-Draht (links) und Potentialabhängigkeit von Absorptionsbanden über 5 Zyklen zwischen +0,4 und -0,8 V vs. Ag-Draht (rechts).*

Neben den offensichtlichen Änderungen der Absorbanzen der CoMoCat-Röhren unter reduktiven Bedingungen treten zudem potentialabhängige Verschiebungen der Absorptionsmaxima auf, welche in Tabelle **Tab. 7.3-16** aufgelistet sind und auch eindeutig in **Abb. 7.3-26** zu beobachten sind. So wird bei der Reduktion der CoMoCat-SWCNT eine hypsochrome Verschiebung von 8 nm gegenüber der Absorptionswellenlänge bei 0,0 V ersichtlich. Hingegen tritt eine bathochrome Verschiebung von 2 nm unter oxidativen Bedingungen auf. Diese Verschiebungen stehen im guten Einklang mit den bisherigen Erkenntnissen, dass sich die optischen Eigenschaften der CoMoCat-Röhren im Hybridsystem in Gegenwart eines reduktiven Potentials an die des ungeladenen Referenzsystems CoMoCat-(Mix)/SDBS in D_2O mit NaCl (0,05 M) anpassen müssen, was eben auch mit einer hypsochromen Verschiebung der Absorptionsmaxima verbunden ist.

Für das Perylendiimid werden hingegen keine Verschiebungen beobachtet, da dieses in einem Überschuss in der Suspension vorlag und somit nur die Änderungen der Aggregatsabsorption beobachtet werden konnte, welche sich analog einer PDI Lösung in D_2O mit einem PO_4^{3-}-Puffer (pH 7,2) und NaCl (0,1 M) in **Kapitel 7.3.1.3.1** verhalten.

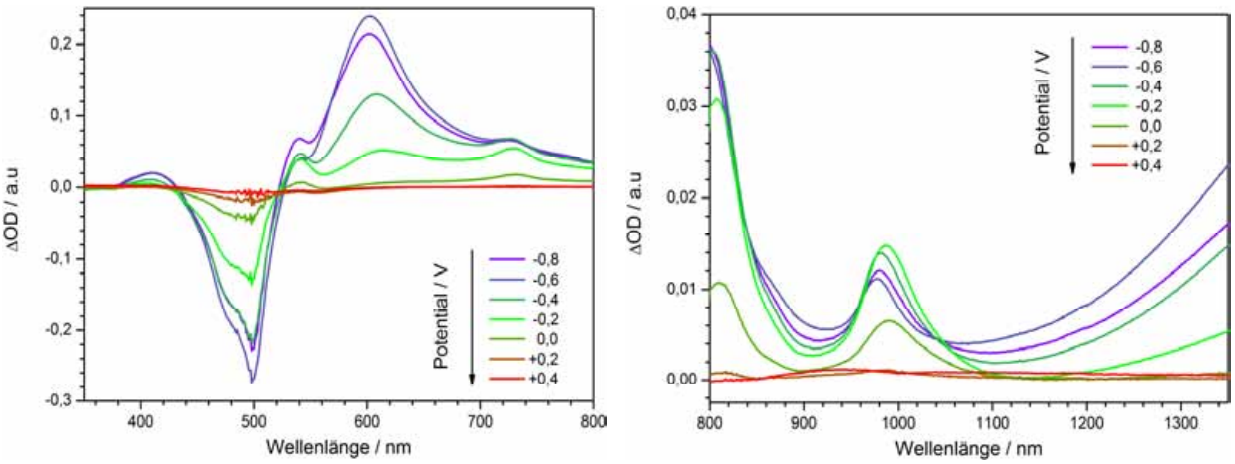


Abb. 7.3-26: *Differentielle Spektren der UV/Vis-NIR-Absorption-Spektroelektrochemie-Messung des Systems CoMoCat-(Mix)/PDI in D_2O mit PO_4^{3-}-Puffer und NaCl (0,05 M) (Überschuss an PDI) unter oxidativen Bedingungen vs. Ag-Draht mit Vergrößerung des Vis-Bereiches (links) und NIR-Bereiches (rechts).*

7.3.2.4.2 Raman-Spektroelektrochemie

Unabhängig von den Ergebnissen aus der UV/Vis-NIR-Absorption-Spektroelektrochemie soll in diesem Unterkapitel die p-Dotierung der CoMoCat-Nanoröhren im Nanohybridsystem CoMoCat-(Mix)/PDI durch ein weiteres Experiment, in Form einer Raman-Spektroelektrochemie-Messung, bestätigt werden.

In **Abb. 7.3-27** sind die auftretenden Änderungen der Frequenzen und der Intensitäten in Abhängigkeit des angelegten Potential für die Dotierungs-sensitive G^+-Bande sowie der 2D-Bande aufgezeigt. In **Tab. 7.3-17** sind ergänzend dazu die Verschiebungen der Ramanbanden aufgelistet.

Potential	Ramanbandenmaxima / cm^{-1}		
	G^-	G^+	2D
0,0 V	1565	1588	2564
+ 0,4 V	1562	1586	2574
- 0,8 V	1567	1590	2555

Tab. 7.3-17 *Ramanbandenmaxima bei unterschiedlichen angelegten Potentialen.*

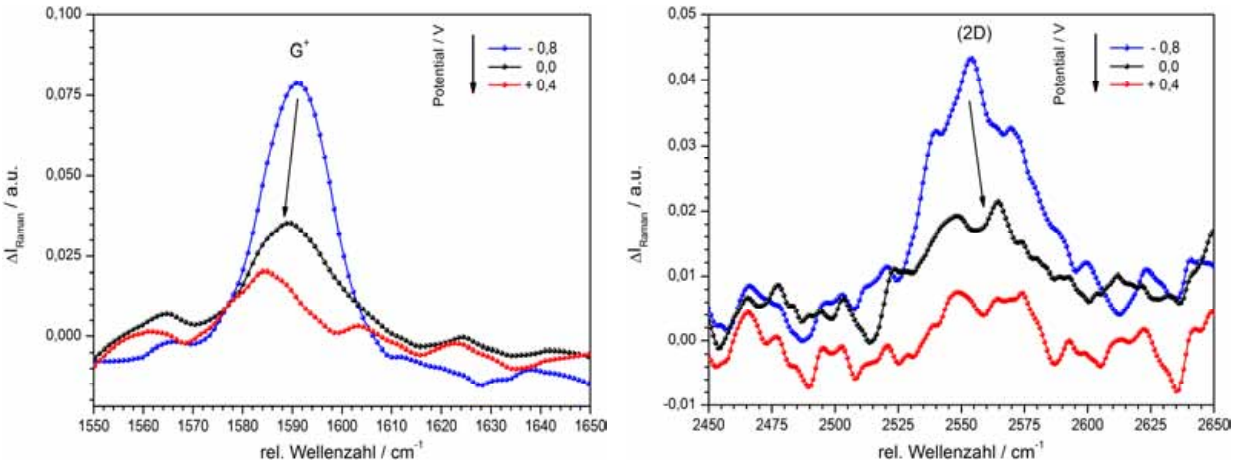


Abb. 7.3-27: *Differentielle Spektren einer FT-Raman-Spektroelektrochemie-Messung (λ_{Ex} = 1064 nm) zwischen +0,4 und -0,8 V vs. Ag-Draht des Systems CoMoCat-(Mix)/PDI in D_2O mit PO_4^{3-}-Puffer und NaCl (0,05 M) (Überschuss an PDI) mit Vergrößerung der HEM Region (links) und 2D Region (rechts).*

Aus diesen geht hervor, dass sowohl die G^+-Bande als auch die 2D-Bande einer potentialabhängigen Verschiebung in der Ramanfrequenz unterliegen. So erfolgt eine bathochrome Verschiebung der G^+-Bande von 2 cm^{-1} in Verbindung mit einer Intensitätszunahme um den Faktor 4 bei einem angelegten Potential von -0,8 V vs. Ag-Draht in Vergleich zu dem Ramanspektrum bei 0,0 V. Hingegen kann für die 2D-Bande eine hypsochrome Verschiebung von 9 cm^{-1} beobachtet werden, die ebenfalls mit einer Intensitätszunahme einhergeht.

Diese Effekte sind jedoch nicht in dieser Form für ein entsprechendes Referenzsystem wie CoMoCat in THF ersichtlich geworden (siehe **Kapitel 7.2.4.2**). Ursache hierfür sind Änderungen in der Elektronendichteverteilung der van Hove-Singularitäten, welche entsprechende Änderungen der Resonanzbedingungen mit sich ziehen.

Derartige Beobachtungen sind bereits in der Literatur in Verbindung mit Dotierungseffekten von Kohlenstoffnanoröhren mehrfach beschrieben worden.[88],[93],[99],[101] Darin werden analoge Verschiebungen und Änderungen der Ramanintensitäten beschrieben, wie sie für das CoMoCat-(Mix)/PDI-Hybridsystem beobachtet worden sind.

Letztendlich kann mittels Raman-Spektroelektrochemie die p-Dotierung der CoMoCat-SWCNT durch das PDI erneut bestätigt werden.

7.3.2.4.3 fs transiente Absorption-Spektroelektrochemie

Als abschließende spektroelektrochemische Messmethode soll an dieser Stelle die fs transiente Absorption-Spektroelektrochemie vorgestellt werden, die als neue Charakterisierungsmethode zur Prüfung der p-Dotierung der CoMoCat-Nanoröhren eingesetzt wird.

Ziel des Experimentes ist es, mit Hilfe der zeitaufgelösten Spektroskopie in Verbindung mit der Elektrochemie zu überprüfen, ob eine Veränderung in den Abklingzeiten der gebildeten Transienten durch das Anlegen eines elektrochemischen Potentials bewirkt werden kann. Dadurch können wiederum elektronische Grundzustandswechselwirkungen von Molekülen bestätigt werden. Diese Messmethode eröffnet zudem die Möglichkeit angeregte Zustände, geladener Spezies zu verfolgen und deren Verhalten und deren Reaktivitäten zu studieren.

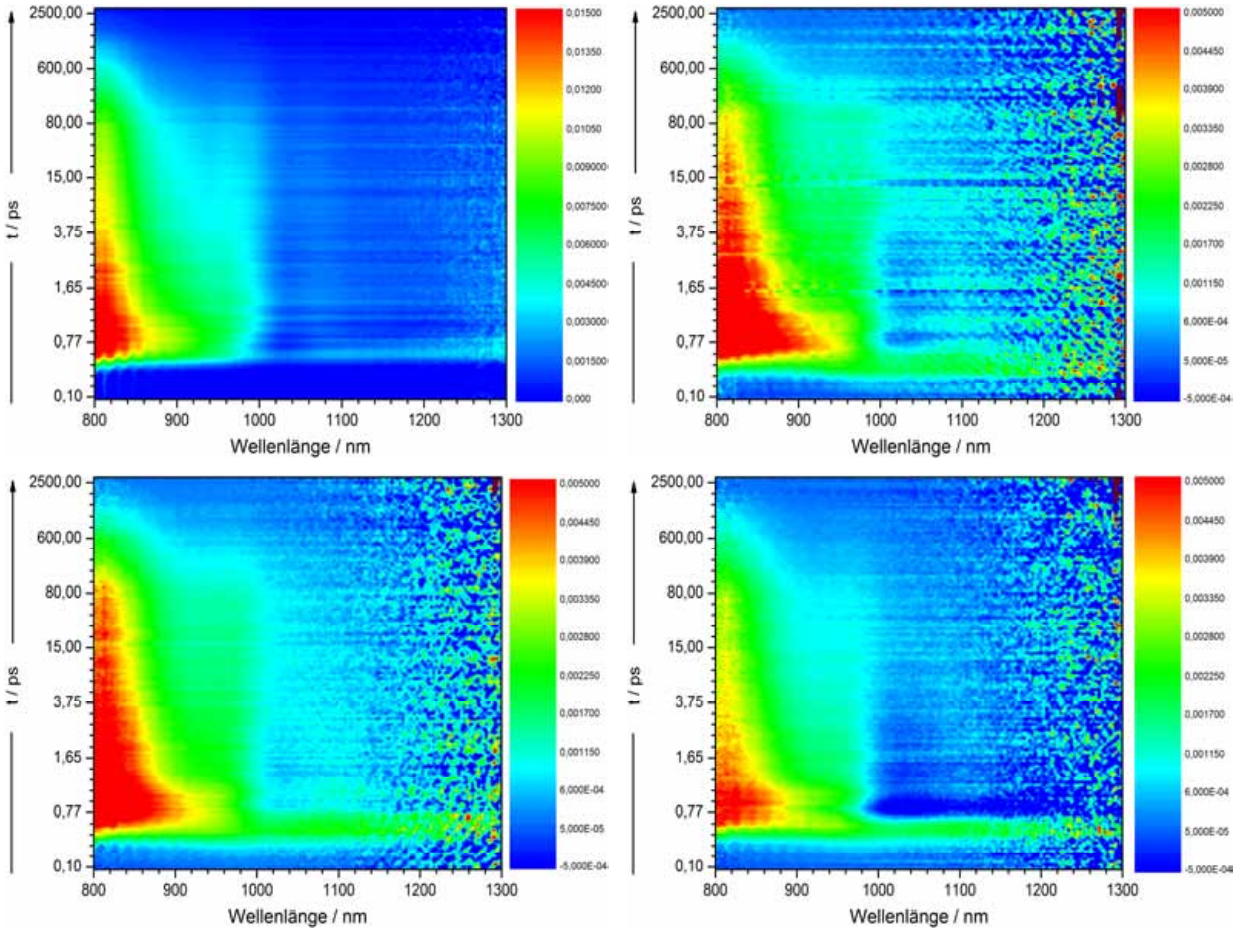


Abb. 7.3-28: *2D Projektionen der fs TA-Spektroelektrochemie-Messung (λ_{Ex} = 387 nm, P = 200 nJ) des Systems CoMoCat-(Mix)/PDI in D_2O mit PO_4^{3-}-Puffer und NaCl (0,05 M) (Überschuss an PDI) ohne angelegtes Potential (oben links), bei -0,7 V (30 min) (oben rechts), +0,4 V (30 min) (unten links) und -0,7 V (60 min) (unten rechts) vs. Ag-Draht.*

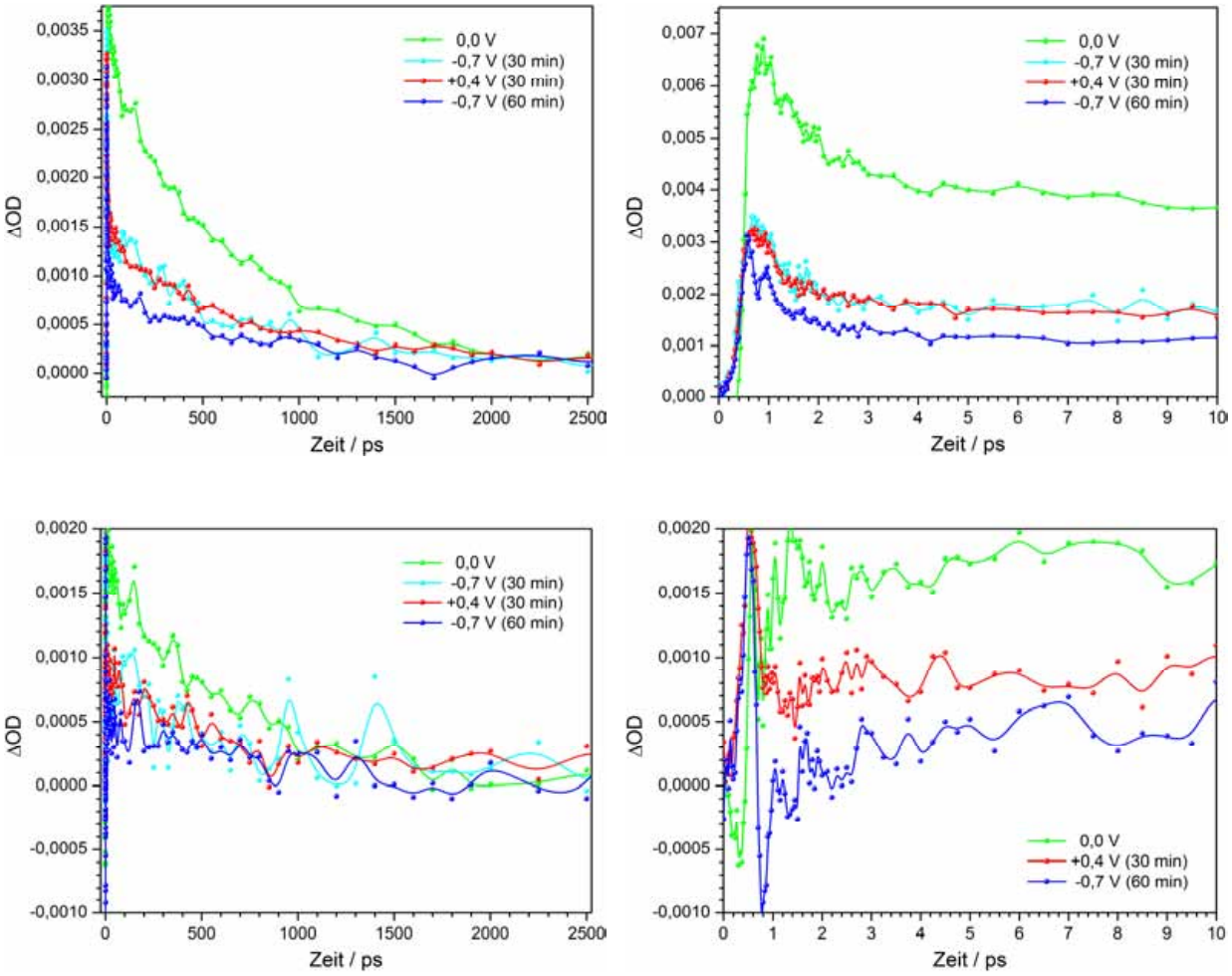


Abb. 7.3-29: *Zugehörige Kinetiken der fs transiente Absorption-Spektroelektrochemie-Messung (λ_{Ex} = 387 nm, P = 200 nJ) des Systems CoMoCat-(Mix)/PDI in D_2O mit PO_4^{3-}-Puffer und NaCl (0,05 M) (Überschuss an PDI) bei 950 nm (oben) und 1035 nm (unten).*

Aus den Abbildungen **Abb. 7.3-28** und **Abb. 9.3-32** im spektroskopischen Anhang, welche die differentiellen transiente Absorptionsspektren mit unterschiedlichen angelegten Potentialen als 2D Projektionen oder als Einzelspektren aufzeigen, geht eindeutig hervor, dass es eine Abhängigkeit der Änderungen in den Intensitäten sowie Änderungen der Abklingdynamiken mit dem angelegten Potential gibt.

So zeigen die zugehörigen Kinetiken des gebildeten (6,5)-S_{11}-Exzitons bei 1036 nm deutlich eine Verlängerung der Abklingdynamik mit bis zu 12 ps bei einem angelegten Reduktionspotential von -0,7 V vs. Ag-Draht (siehe **Abb. 7.3-29, unten**). Hingegen wird die Exzitonenrekombination bei einem oxidativen Potential begünstigt was sich mit einer gefitteten Zeit von 0,35 ps widerspiegelt (siehe **Tab. 7.3-18**).

Potential	λ_{Ex} / nm	λ / nm	$\tau(1)$ / ps	$\tau(2)$ / ps	$\tau(3)$ / ps	χ^2
0,0 V	387	1036	0,21	26,9	757	0,91
+ 0,4 V (30 min)	387	1036	0,34	---	---	0,92
- 0,7 V (30 min)	387	1036	11,50	---	---	0,93
- 0,7 V (60 min)	387	1036	12,81	---	---	0,93

Tab. 7.3-18 *Abklingdynamiken bei unterschiedlichen angelegten Potentialen.*

Aus dem erfolgreichen fs transiente Absorption-Spektroelektrochemie-Experiment kann geschlussfolgert werden, dass die CoMoCat-SWCNT bereits im Grundzustand partiell oxidiert vorliegen und somit einer p-Dotierung durch das PDI unterliegen. Dies wird sehr gut aus den potentialabhängigen Änderungen der Exziton-Rekombinationszeiten ersichtlich.

Zusammenfassend liefern alle durchgeführten spektroskopischen wie auch zeitaufgelösten sowie spektroelektrochemischen Messungen dasselbe Ergebnis. Nämlich das die CoMoCat-SWCNT in dem neuen Nanohybridsystem CoMoCat/PDI mit dem Perylendiimid über π-π-Wechselwirkungen eine sehr starke elektronische Grundzustandswechselwirkung eingehen. Dadurch unterliegen die SWCNT einer partiellen Oxidation und können demnach als p-dotiert bezeichnet werden. Nichtsdestotrotz kann in dem CoMoCat/PDI-Hybridsystem zusätzlich ein sehr kurzlebiger photoinduzierter Elektronentransfer beobachtet werden (siehe **Abb. 7.3-30**).

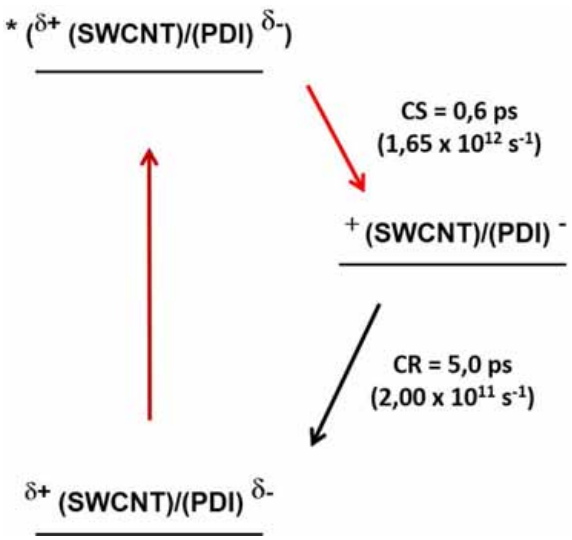


Abb. 7.3-30: *Schematisches Energiediagramm für das Nanohybridsystem CoMoCat/PDI.*

7.4 Das Nanohybridsystem: CoMoCat/Decyl-Flavin

Flavine sind in der Natur ein wichtiger Bestandteil der prosthetischen Gruppen (Kofaktor) in Flavoproteinen in Form von Flavinnukleotide, Flavinadenindinukleotid (FAD) und Flavinmononukleotid (FMN). Diese Flavoproteinen spielen eine tragende Rolle in der Atmungskette des Energiestoffwechsels, wobei das Flavin im Flavinadenindinukleotid (FAD) als Zweielektronenakzeptormolekül oder im $FADH_2$ (FAD-Hydrochinon) als Zweielektronendonormolekül fungieren kann.[169] Diese Eigenschaft der Flavine und ihrer Derivate machen sie äußerst interessant für die Wissenschaft in Bezug auf Ladungstransferreaktionen und die entsprechenden Anwendungen wie Solarzellen oder Photokatalyse und Wasserspaltung.

Diesbezüglich werden auf dem Forschungsgebiet der photochemischen Charakterisierung von Flavin und Flavin-Derivaten in der Arbeitsgruppe von Professor Shunichi Fukuzumi in Osaka / Japan umfassende Untersuchungen durchgeführt.[170]-[172] In Rahmen dieser Forschung konnten auch photoinduzierte Elektronentransferreaktionen sowohl zwischen Flavin-Derivaten [173] als auch in Verbindung mit Fullerenen beobachtet werden.[174]

Eine Herausforderung ist es jedoch, diese Flavine und Flavin-Derivate mit anderen Kohlenstoffallotropen, wie den einwandigen Kohlenstoffnanoröhren zu photoaktiven Einheiten zu kombinieren. Die erfolgreiche Kombination eines Flavin-Derivates in Form des FAD-Moleküls mit Kohlenstoffnanoröhren ist mehrfach in der Literatur beschrieben worden.[175]-[177] Es bildeten sich aufgrund der hervorragenden Überlappung des konjugierten π-Systems des FADs mit dem π-System sowohl der metallischen als auch der halbleitenden SWCNT sehr stabile Suspensionen aus.[178] Die Bindungsstärke ist mit ca. 2 eV um eine Größenordnung größer als die Bindung von z.B. Anthracen an SWCNT.[179] Neben FAD wurde ein anderes Flavin-Derivat, das Riboflavin, für die Suspendierung von Kohlenstoffnanoröhren verwendet. Hierbei war das Ziel, eine photoinduzierte Elektronentransferreaktion beobachten zu können.[180]

An diese Überlegung und Zielstellung anknüpfend beschäftigt sich das folgende Unterkapitel mit der Wechselwirkung zwischen einem Flavin-Derivat, dem 10-N-Decyl-Flavin (Dec-Fl) und CoMoCat-Kohlenstoffnanoröhren, welche über die beschriebenen starken nicht-kovalenten π–π-Wechselwirkungen ein neues photoaktives Nanohybridsystem ausbilden sollten.

7.4.1 Das Flavin Derivat Decyl-Flavin (Dec-Fl)

Analog der Betrachtung des CoMoCat/PDI-Nanohybridsystems soll vorab eine umfassende Studie der Ausgangsverbindungen erfolgen, bevor das neuartige Hybridsystem CoMoCat/Dec-Fl charakterisiert wird. Für die CoMoCat-SWCNT wurde dies bereits in **Kapitel 7.2** in Form einer CoMoCat-Suspension in THF durchgeführt, welches anschließend als eines der Referenzsysteme dienen wird. Das andere Referenzsystem stellt das Decyl-Flavin selbst dar, welches im Folgenden in verschiedenen Lösungsmitteln spektroskopisch und elektrochemisch sowie spektroelektrochemisch auf seine optischen und elektronischen Eigenschaften untersucht wird.

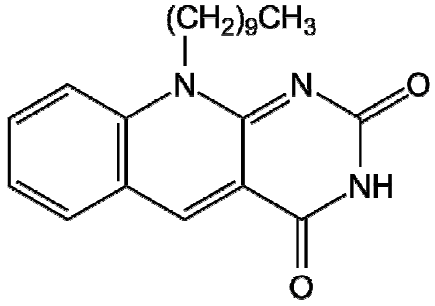


Abb. 7.4-1: *Schematische Darstellung der chemischen Struktur des Flavin Derivates (Dec-Fl).*

Das Flavin-Derivat: Decyl-Flavin (Dec-Fl) besteht aus dem Flavin-typischen aromatischen Ringsystem Isoalloxazin, welches durch eine Substitutionsreaktion am 10ten Stickstoffatom eine Decyl-Kette aufweist (siehe **Abb. 7.4-1**). Die Substitution hat jedoch keinen Einfluss auf das π-System des Isoalloxazin, welches intakt bleibt. Somit bleibt der aromatische Charakter des Flavin-Derivates unverändert. Es zählt analog dem Flavin zu den Heteroaromaten und weist entsprechende Charakteristika auf, wie zum Beispiel die Flavin-typische intensive grün-gelbe Farbe, die aus den π–π*-Übergängen innerhalb des aromatischen Isoalloxazin hervorgeht.[181] Des Weiteren sollte Dec-Fl ebenfalls die guten Elektronenakzeptoreigenschaften aufweisen, für die die Flavin-Derivate wie das Flavinadenindinukleotid (FAD) als natürlicher Vertreter bekannt sind. Dieses kann sowohl als Zweielektronenakzeptormolekül oder aber in seiner vollständig reduzierten Form ($FADH_2$) als Zweielektronendonormolekül fungieren.[169]

7.4.1.1 Stationäre Spektroskopie

7.4.1.1.1 UV/Vis-NIR-Absorptionsspektroskopie

Das Decyl-Flavin (Dec-Fl) ist aufgrund seines aromatischen Ringsystems sehr gut in dem unpolaren aprotischen Lösungsmittel Toluol (Tol) löslich. Diese Löslichkeit wird jedoch mit steigender Polarität des Lösungsmittels verringert, wie es für THF und insbesondere DMF der Fall ist. Dennoch war es möglich auch mit diesen Lösungsmitteln eine Lösung von Dec-Fl herzustellen.

In **Abb. 7.4-2** sind die Absorptionsspektren dieser drei Dec-Fl Lösungen dargestellt. Darin sind zwischen 400 und 480 nm die für Flavine charakteristischen Absorptionsbanden der π–π*-Übergänge ersichtlich.[181]

Jedoch werden mit Zunahme der Polarität des Lösungsmittels sowohl eine Verbreiterung dieser Absorptionsbanden als auch eine hypsochrome Verschiebung der Absorptionsmaxima von bis zu 3 nm beobachtet, was auf eine Ausbildung von H-Aggregaten in DMF und THF schließen lässt.

In **Tab. 7.4-1** sind entsprechend für jedes verwendete Lösungsmittel die Absorptionsmaxima aufgelistet.

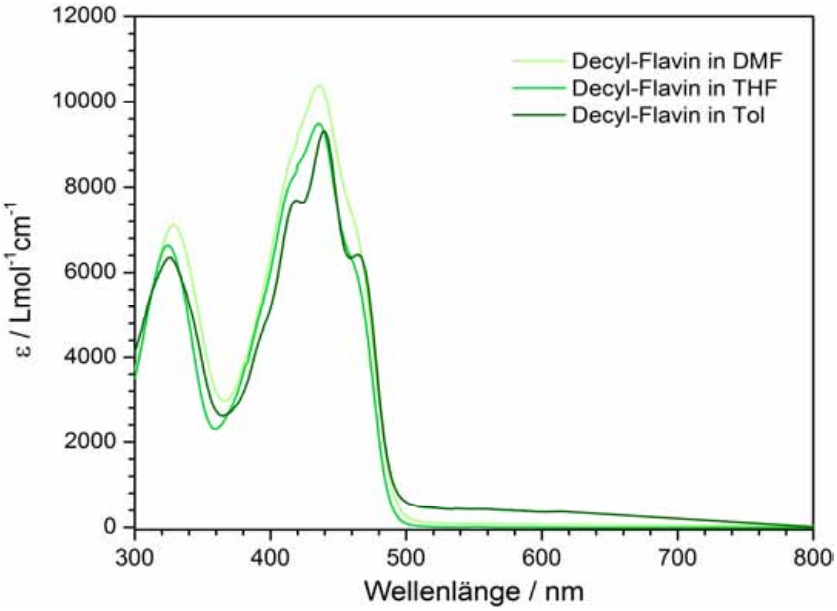


Abb. 7.4-2: *UV/Vis-Absorptionsspektren verschiedener Decyl-Flavin Lösungen ($c = 5 \times 10^{-6}$ M).*

Lösungsmittel	Absorptionsbandenmaxima / nm			
Toluol	331	418	439	465
THF	329	416	436	463
DMF	330	415	435	462

Tab. 7.4-1 *Zusammenfassung der Absorptionsmaxima der verschiedenen Decyl-Flavin Lösungen (c = 5 x 10^{-6} M).*

7.4.1.1.2 Emissionsspektroskopie

Analog der Untersuchungen der Absorptioncharakteristika der Dec-Fl Lösungen werden in diesem Unterpunkt die Emissionseigenschaften dieser betrachtet.

Hierfür sind in **Abb. 7.4-3** (**links**) sowohl das Anregungsspektrum wie auch das Emissionsspektrum einer Dec-Fl Lösung in DMF abgebildet. Des Weiteren ist in **Abb. 7.4-3** (**rechts**) die 2D Projektion der 3D Emissionsmessung der Dec-Fl Lösung in DMF im sichtbaren Spektralbereich zwischen 450 und 750 nm aufgezeigt. Im spektroskopischen Anhang (siehe **Kapitel 9.3.4.1**) sind in **Abb. 9.3-34** ergänzend dazu das Anregungsspektrum und das Emissionsspektrum der Dec-Fl Lösung in THF dargestellt.

Die Anregungsspektren beider Dec-Fl Lösungen haben annähernd die Form der Absorptionsspektren. Jedoch weisen sie eine hypsochrome Verschiebung von bis zu 3 nm gegenüber den Absorptionsmaxima auf, was auf die Bildung von Aggregaten hindeutet (siehe **Tab. 7.4-2**). Diese ist nichtdestotrotz nicht sehr stark ausgebildet, wie es zum Beispiel für das PDI der Fall ist.

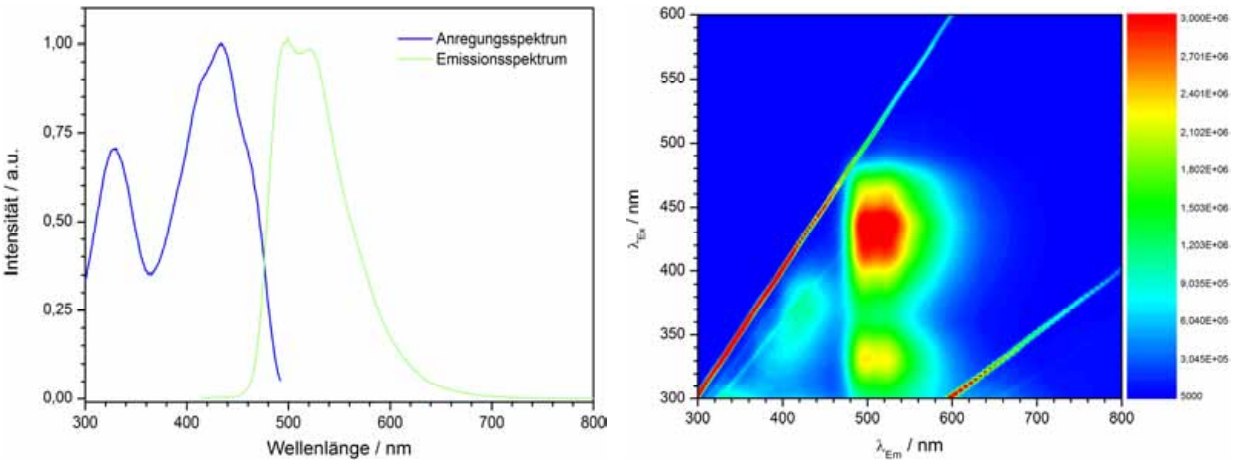


Abb. 7.4-3: *Normiertes Anregungs- und Emissionsspektrum (λ_{Em} = 500 nm / λ_{Ex} = 405 nm) (links) und 2D Projektion einer 3D Emissionsmessung (rechts) einer Dec-Fl Lösung in DMF.*

Spektrum	Solvent	$\lambda_{Ex/Em}$ / nm	Bandenmaxima / nm			
Emission	Tol	403	---	489	513	550
Anregung	Tol	489	328	415	437	463
Emission	THF	403	---	491	518	555
Anregung	THF	491	325	421	434	458
Emission	DMF	403	---	499	522	560
Anregung	DMF	499	329	415	434	458

Tab. 7.4-2 *Zusammenfassung der Emissionsdaten der Dec-Fl Lösungen in Toluol (Tol), THF und DMF im Vis.*

Eine Verifizierung dieser Aussage erfolgt durch die Emissionspektren. Diese zeigen nicht direkt die spiegelbildlichen Signaturen der Absorptionen. Eine Aufspaltung in zwei Emissionsmaxima bei 498 nm und 520 nm in Verbindung mit einer Schulter bei 560 nm für die Dec-Fl Lösung in DMF wird ersichtlich. Des Weiteren sind die Emissionsmaxima der Dec-Fl Lösung in THF gegenüber der Dec-Fl Lösung in DMF um 8 nm bzw. 4 nm hypsochrom verschoben (siehe **Tab. 7.4-2**). Jedoch sind beide Emissionen gegenüber der Dec-Fl Lösung in Toluol bathochrom verschoben. Dies sind abermals Anhaltspunkte für ein Aggregationsverhalten des Dec-Fl in den beiden polaren Lösungsmitteln. Die Quantenausbeute der Dec-Fl Lösung in DMF mit 22 % sowie der Lösung in THF mit 35 % sind gegen Coumarin 6, gelöst in Ethanol, als Fluoreszenzstandard nach der von Williams entwickelten Methode bestimmt worden.[51],[52] Sie zeigen ebenfalls eine starke Lösungsmittelpolaritätsabhängigkeit, was sich in der starken Varianz der Werte widerspiegelt. Dies geht einher mit den beobachteten Verschiebungen, was auf eine unterschiedlich stark auftretende Aggregation als H-Typ der Dec-Fl Moleküle in den jeweiligen Lösungsmitteln schließen lässt.

Neben der Untersuchung der Emission im sichtbaren Spektralbereich sind auch Messungen im NIR durchgeführt worden. In dieser Bereich konnte auch eine Dec-Fl Emission mit Maxima für die Dec-Fl Lösung in DMF bei 868 nm, 895 nm und einer Schulter bei 930 nm nachgewiesen werden (siehe **Abb. 7.4-4** und **Tab. 7.4-3**).

Spektrum	λ_{Ex} / nm	Bandenmaxima / nm		
Emission	420	868	895	930

Tab. 7.4-3 *Übersicht der Emissionsdaten einer Dec-Fl Lösung in DMF im NIR.*

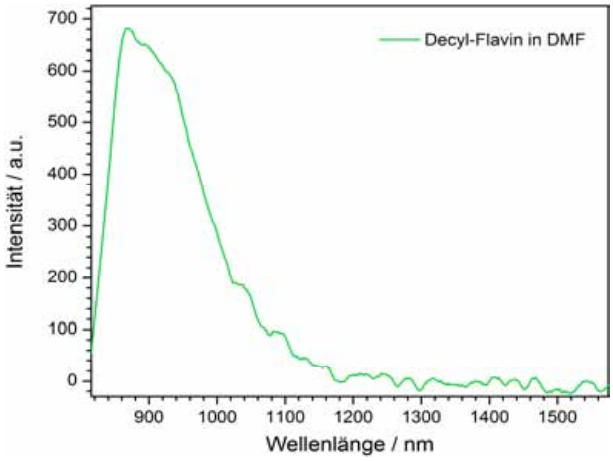


Abb. 7.4-4: *NIR-Emissionsspektrum einer Dec-Fl Lösung in DMF mit Lampenanregung (λ_{Ex} = 420 nm).*

Anhand der starken Rotverschiebung von über 450 nm gegenüber der Absorption sowie des Bandenprofils und der geringen Intensität kann die auftretende NIR-Emission den gebildeten H-Aggregaten zuzuordnen werden. Bestätigt wird dies durch die auftretende Änderung der Emissionssignatur der Dec-Fl Lösung in THF und durch die nicht auftretende NIR Emission für die Dec-Fl Lösung in Toluol.

7.4.1.2 Zeitaufgelöste Spektroskopie

7.4.1.2.1 Zeitkorreliertes Einzel-Photonen-Zählen – TCSPC

Nachdem die Emissionen der Dec-Fl Lösungen mittels stationärer Emissionsspektroskopie untersucht worden sind, werden nun die Abklingdynamiken der Emissionen betrachtet in Hinsicht auf die Lebenszeit des ersten angeregten elektronischen Zustandes und auf die Bestätigung der Aggregatsbildung durch das Auftreten multiexponentieller Abklingdynamiken.

Hierfür sind neben den Messungen der normalen Fluoreszenzkinetiken bei einer spezifischen Emissionswellenlänge auch TRES Messungen durchgeführt worden (siehe **Abb. 7.4-5**).

Aus dieser TRES Messung (siehe **Abb. 7.4-5, links**) geht klar das Emissionsprofil hervor, welches in der stationären Messung für die Dec-Fl Lösung in DMF erhalten worden ist. Des Weiteren zeigt die Analyse der erhaltenen Daten, dass diese sehr gut durch einen monoexponentiellen Fit beschrieben werden können. In **Tab. 7.4-4** sind die gefitteten Werte für die Dec-Fl Lösung in DMF und THF aufgezeigt.

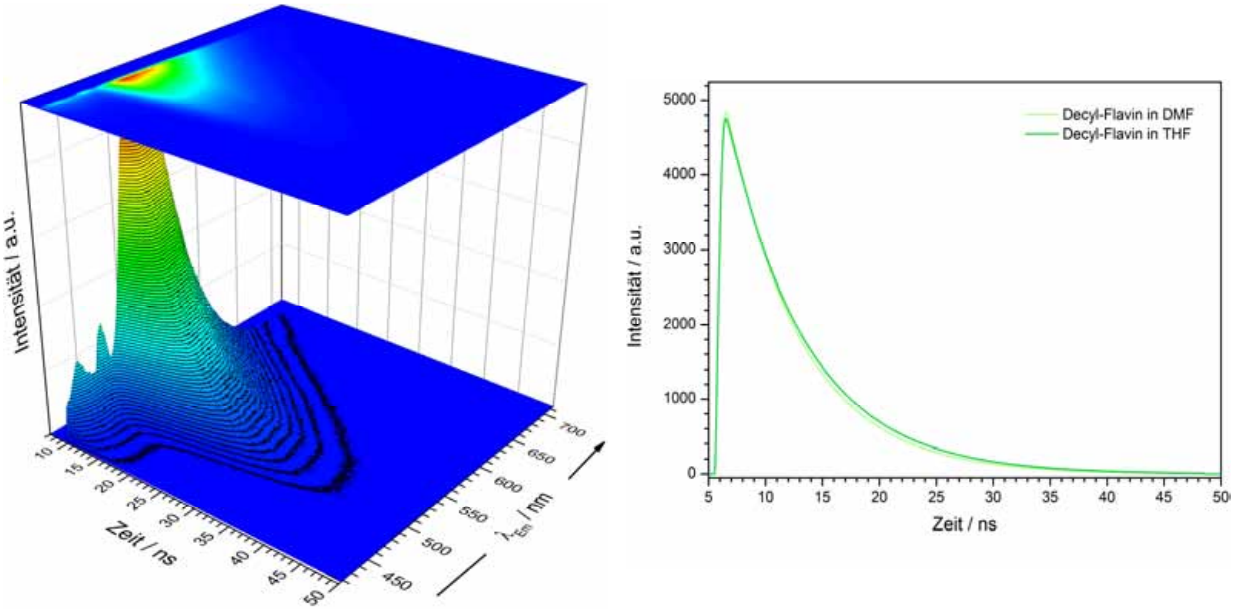


Abb. 7.4-5: *3D Darstellung einer TRES-Messung (λ_{Ex} = 403 nm) zwischen 420 und 700 nm (links) und der Fluoreszenzkinetik bei 490 nm einer Dec-Fl Lösung in DMF und THF.*

Die gemessenen Fluoreszenzlebenszeiten von 6,45 ns in DFM bzw. 6,9 ns in THF entsprechen der aus der Literatur bekannten Fluoreszenzlebenszeit des 10-N-Methy-Flavins, auch als Lumiflavin bezeichnet, mit 6,8 ns in Methanol.[181]-[183] Auch hier wird erneut der Einfluss der Polarität des Lösungsmittels auf die optischen Übergänge des Dec-Fl und somit das Abklingverhalten der Probe ersichtlich.

Anzumerken ist, dass innerhalb des experimentell bedingten zeitlichen Auflösungsvermögens des TCSPC-Setups von 100 ps kein Anzeichen für Aggregation festgestellt werden konnte und somit diese Prozesse auf einer viel kürzeren Zeitskala stattfinden müssen.

Solvent	λ_{Ex} / nm	λ_{Em} / nm	A(1) / %	τ(1) / ns	χ^2
THF	403	490	100	6,90	1,16
DMF	403	490	100	6,45	1,16

Tab. 7.4-4 *Fluoreszenzabklingzeiten der TCSPC Messungen einer Dec-Fl Lösung in THF und DMF.*

7.4.1.2.2 fs Fluoreszenz Aufwärtskonversion

Um dennoch einen Einblick in die ultrakurzen Prozesse zu erlangen, sind die beiden Dec-Fl Lösungen in DMF und THF mit Hilfe der Fluoreszenz-Aufwärtskonversion zum einen in Gegenwart von Sauerstoff und zum anderen unter Sauerstoffausschluss untersucht worden. Dies ist wichtig, um ein besseres Verständnis der stattfindenden Prozesse bei der fs transiente Absorption-Messung zu erhalten. Des Weiteren muss ein möglicher Sauerstoffeinfluss auf die angeregten Zustände des Decyl-Flavins ausgeschlossen werden, um die Beobachtungen für das CoMoCat/Dec-Fl-Hybridsystem eindeutig zuordnen zu können.

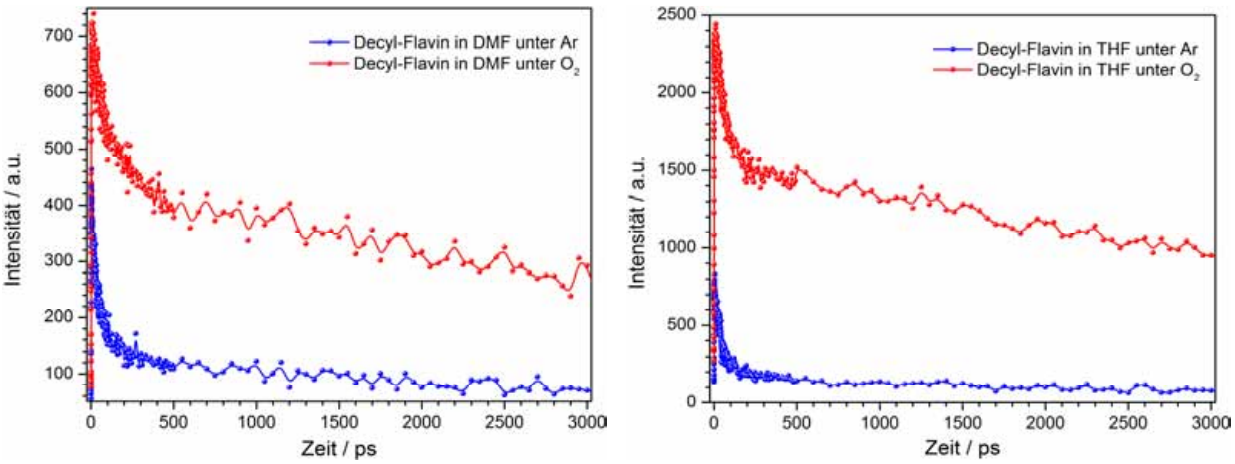

Decyl-Flavin in DMF unter Ar
Decyl-Flavin in DMF unter O2
Intensität / a.u.
Zeit / ps
Decyl-Flavin in THF unter Ar
Decyl-Flavin in THF unter O2
Intensität / a.u.
Zeit / ps

Abb. 7.4-6: *Fluoreszenzkinetiken einer fs Fluoreszenz Aufwärtskonversionsmessung (λ_{Ex} = 387 nm) bei 490 nm einer Dec-Fl Lösung in DMF (links) und THF (rechts) mit und ohne Gegenwart von O_2.*

Für dieses Experiment sind Anregungspulse von 387 nm zur Erzeugung der Emissionen der Dec-Fl Lösungen in DMF und THF verwendet worden. Die Detektion der Abklingdynamiken erfolgte bei 490 nm und somit nicht direkt in den Emissionsmaxima.

In **Abb. 7.4-6** sind die Abklingdynamiken der fs Fluoreszenz Aufwärtskonversionsmessungen sowohl in Gegenwart von Sauerstoff als auch unter Sauerstoffausschluss dargestellt. Des Weiteren sind in **Tab. 7.4-5** die zugehörigen multiexponentiell gefitteten Fluoreszenzlebenszeiten aufgelistet.

Solvent / Bedingungen		A(1) / %	τ(1) / ps	A(2) / %	τ(2) / ps	A(3) / %	τ(3) / ps	A(4) / %	τ(4) / ps [3]	χ^2
THF	O_2					21,9	70,55	78,1	**16620**	0,98
THF	Ar	---	---	---	---	83,5	50,21	16,5	1907	0,96
DMF	O_2	---	---	---	---	18,4	133,3	81,6	**26478**	0,97
DMF	Ar	44,9	2,40	22,4	23,88	19,0	87,26	13,8	3450	0,98

Tab. 7.4-5 *Fluoreszenzabklingzeiten bei 490 nm einer Dec-Fl Lösung in THF und DMF mit und ohne Gegenwart von O_2.*

Anhand der Emissionskinetiken werden zwei sehr deutliche Effekte ersichtlich. Zum einen zeigen die Kinetiken kein monoexponentielles Abklingen und zum anderen weisen die Lösungen eine bis hierher nicht beobachtete starke Reaktion auf die Gegenwart bzw. die Abwesenheit von Sauerstoff auf.

Die Lösungen, welche Sauerstoff enthielten, zeigten am Ende der Messungen trotz der hochenergetischen fs Laserpulse keine Veränderungen in der Absorption und somit auch keine Änderung im Emissionsverhalten. Das Decyl-Flavin wurde dabei nicht zerstört. Hingegen trat für die Argon-gesättigten Lösungen während der Messung eine irreversible Entfärbung ein, was auf eine Photodegeneration der Decyl-Flavin Moleküle aufgrund der hochenergetischen fs Laserpulse schließen lässt.

Eine mögliche Erklärung für beide auftretenden Effekte kann in der Eigenschaft der Flavine gefunden werden, Singulett-Sauerstoff ($^1O_2^*$) über einen Energietransfer-Mechanismus zu bilden, welcher durch die fs Laserpulse stark begünstigt wird.[173],[182] Dementsprechend wird der erste angeregte elektronische Singulettzustand innerhalb 133 ps für die DMF Lösung und 70 ps für die THF Lösung depopuliert und das Dec-Fl Molekül wird schnell in einen langlebigen stabilen Triplettzustand überführt, dessen Lebenszeit mit dem verwendeten Messaufbau nicht bestimmt werden kann (siehe **Tab. 7.4-5**). Für die mit Argon-gesättigten Lösungen besteht diese Möglichkeit der schnellen Deaktivierung des S_1-Zustandes jedoch nicht, wodurch das Decyl-Flavin unter dem starken Energieeintrag der fs Laserpulse binnen 3 ns für die DMF Lösung bzw. 2 ns für die THF Lösung zerstört werden und sich somit eine multiexponentielle Kinetik für diese Lösungen ergibt (siehe **Tab. 7.4-5**).

[3] Aufgrund der technischen Grenzen des verwendeten Messaufbaus kann an Hand der erhaltenen Daten die langlebige Komponente dieser Kinetiken nicht genau bestimmt werden.

7.4.1.2.3 fs transiente Absorptionsspektroskopie (TA)

Als nächste zeitaufgelöste spektroskopische Messmethode wird die fs transiente Absorptionsspektroskopie für die Charakterisierung der beiden Decyl-Flavin Lösungen verwendet. Mit deren Hilfe können weitere Einblicke in die angeregten Zustände des Flavin-Derivates erhalten werden.

Lösungen von Dec-Fl in DMF und THF werden mit einem Anregungspuls von 387 nm und einer Energie von 200 nJ angeregt. Diese Anregungsenergie ist um ein Vielfaches geringer als die für die Fluoreszenz-Aufwärtskonversionsmessung verwendete, wodurch die Decyl-Flavin Lösungen keiner photochemischen Degeneration unterlagen.

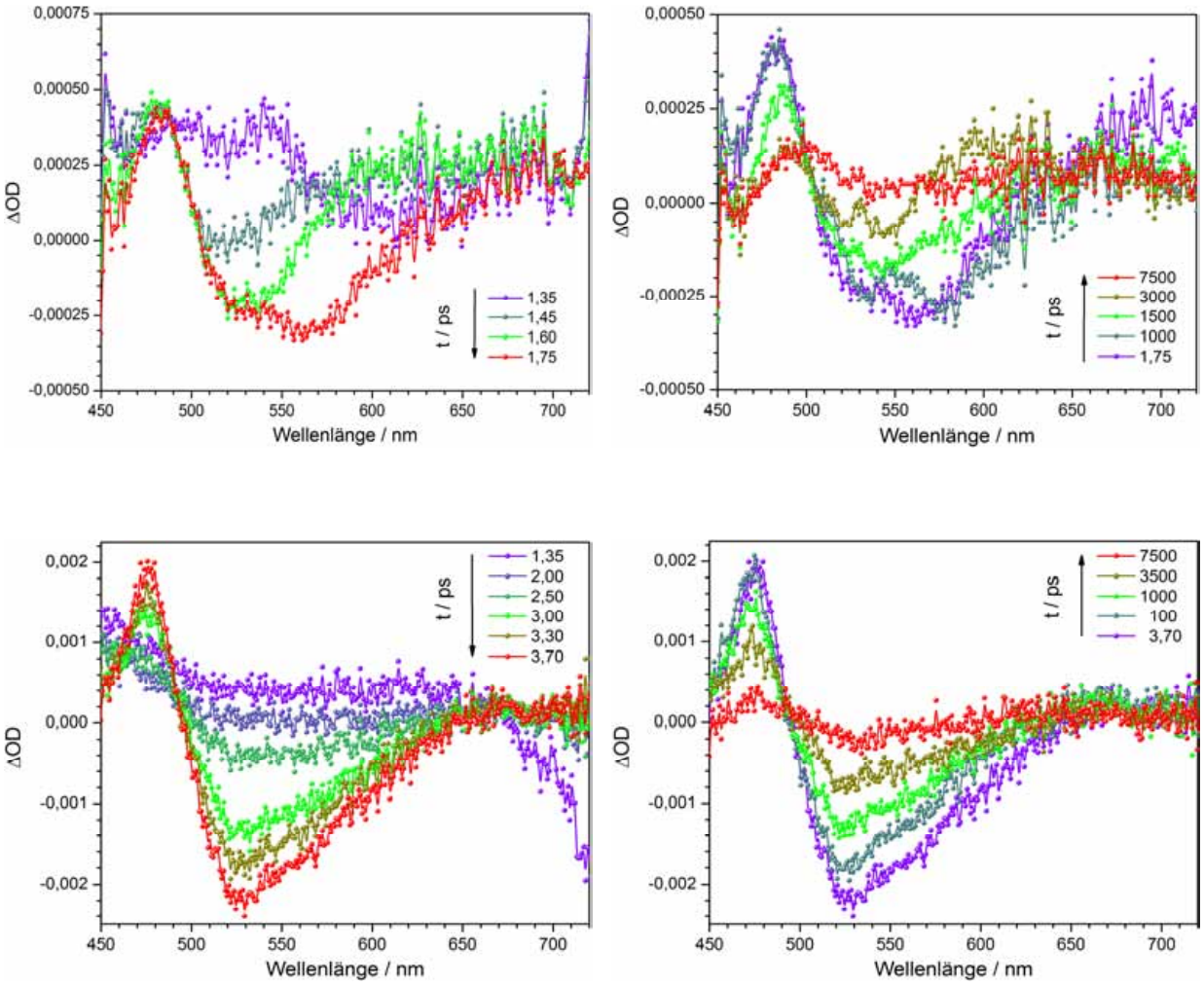


Abb. 7.4-7: *fs transiente Absorptionsspektren (λ_{Ex} = 387 nm, P = 200 nJ) im Vis-Bereich mit Ausbildung (links) und Abklingen (rechts) des Signales einer Dec-Fl Lösung in DMF (oben) und THF (unten).*

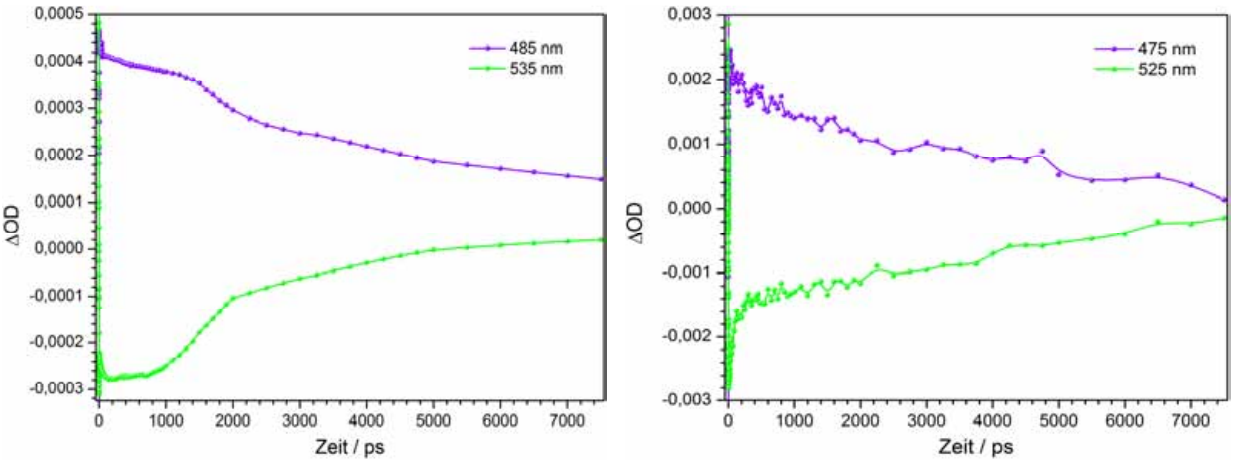


Abb. 7.4-8: *Zeitprofile der fs transiente Absorptionsmessung (λ_{Ex} = 387 nm, P = 200 nJ) einer Dec-Fl Lösung in DMF (links) und THF (rechts).*

In **Abb. 7.4-7** sind die differentiellen fs transiente Absorptionsspektren der Dec-Fl Lösung in DMF (**oben**) und THF (**unten**) für den sichtbaren Spektralbereich in unterschiedlichen Zeitfenstern dargestellt. Des Weiteren sind in **Abb. 7.4-8** die zugehörigen Zeitprofile abgebildet. Einen detaillierten Einblick in die zeitliche Entwicklung der Dynamiken innerhalb der ersten 10 ps ist in **Abb. 9.3-35** im spektroskopischen Anhang aufgezeigt.

Die fs transiente Absorptionsspektren in **Abb. 7.4-7** sind auf zwei Zeitfenster aufgeteilt. Der erste Zeitbereich (**links**) beschreibt die Ausbildung des Grundzustands-Ausbleichens zwischen 500 und 650 nm und die Ausbildung des Maximums bei 485 nm für die Dec-Fl Lösung in DMF bzw. 475 nm in THF, welches dem Singulett-Singulett-Übergang ($S_1 \rightarrow S_n$) zugeordnet wird.[174] Das zweite Zeitfenster stellt das Abklingverhalten des Grundzustands-Ausbleichens des Singulett-Singulett-Übergang ($S_1 \rightarrow S_n$) dar.

Anhand der Dynamiken im Vis-Bereich wird analog zur Fluoreszenz-Aufwärtskonversionsmessung ein multiexponentielles Abklingverhalten für beide Lösungen ersichtlich. So können zwei sehr kurze Komponenten mit Zeiten < 1 ps und eine sehr langlebige Zeitkomponente beobachtet werden, welche sehr gut mit der gemessenen Fluoreszenzlebenszeit von 6,4 ns für die Dec-Fl Lösung in DMF bzw. 6,9 ns in THF in Einklang stehen. Die kurzen Zeiten können sowohl der Reorganisation der Solvathülle als auch der Bildung eines „heißen“ angeregten Zustandes [188]-[190] des Flavin-Derivates zugeordnet werden, da diese Zeiten in jeder Kinetik des Flavin-Derivates enthalten sind (siehe **Tab. 7.4-6**).

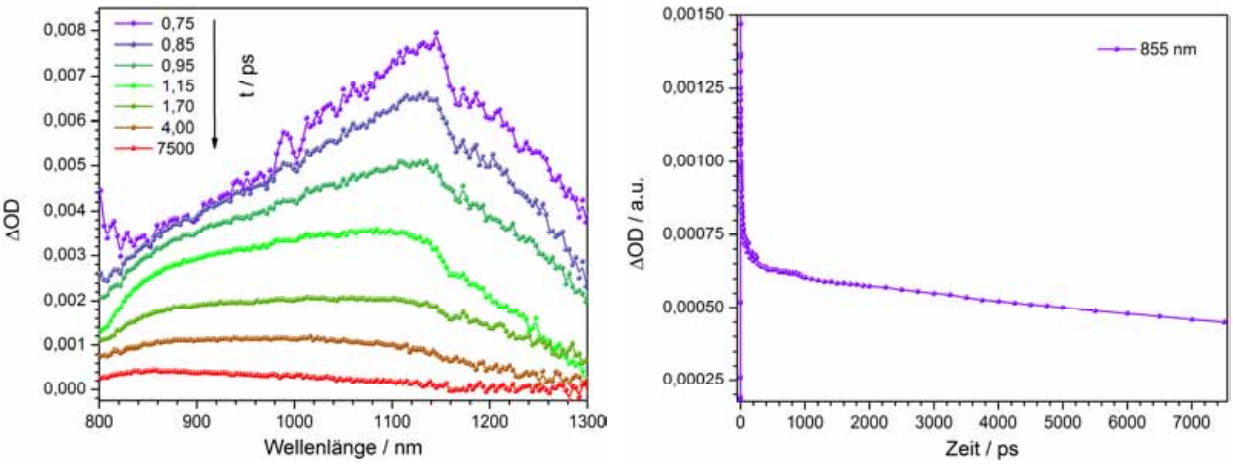


Abb. 7.4-9: *fs transiente Absorptionsspektren (λ_{Ex} = 387 nm, P = 200 nJ) im NIR-Bereich einer Dec-Fl Lösung in THF (links) und zugehöriges Zeitprofil bei 855 nm (rechts).*

In **Abb. 7.4-9** sind sowohl die differentiellen fs transiente Absorptionsspektren der Dec-Fl Lösung in THF für den NIR Bereich (**links**) als auch das zugehörigen Zeitprofile des Transienten bei 855 nm abgebildet, welches die gleiche Signatur aufweist wie die des ersichtlichen Maximums bei 1130 nm. Die ebenfalls multiexponentiellen Abklingzeiten beinhalten analog zu den Kinetiken des Vis-Bereiches zwei sehr kurze Zeitkomponenten sowie eine sehr langlebige Komponente. Die Zeiten < 1 ps können analog sowohl der Reorganisation der Solvathülle als auch der Bildung eines „heißen“ angeregten Zustandes [188]-[190] des Flavin-Derivates zugeordnet werden. Hingegen korrelieren die langen Abklingzeiten wieder sehr gut mit der Fluoreszenzlebenszeit der Dec-Fl Lösung in THF.

Solvent	λ / nm	λ_{Ex} / nm	τ(1) / ps	τ(2) / ps	τ(3) / ps	χ^2
THF	475	387	0,53	0,83	6975	0,97
THF	525	387	0,46	0,79	7236	0,97
THF	855	387	0,47	0,77	7078	0,97
THF	1130	387	0,44	0,78	7103	0,97
DMF	485	387	0,31	---	6192	0,90
DMF	535	387	0,30	---	6372	0,96

Tab. 7.4-6 *Abklingzeiten der Zeitprofile der fs transiente Absorptionsmessung (λ_{Ex} = 387 nm, P = 200 nJ) einer Dec-Fl Lösung in THF und DMF.*

7.4.1.3 Elektrochemie und Spektroelektrochemie

7.4.1.3.1 Elektrochemie

Bevor eine spektroelektrochemische Charakterisierung des Decyl-Flavins erfolgen kann, müssen die Redoxpotentiale der Verbindung bekannt sein. Daher war es Ziel in diesem Unterkapitel diese Potentiale durch zwei elektrochemische Messtechniken, der zyklischen Voltammetrie (CV) und der Rechteckwellen Voltammetrie (SWV) gegen einen Silberdraht als Pseudoreferenzelektrode aber auch gegenüber einem internen Standard (Ferrocen) zu bestimmen.

Hierfür sind in **Abb. 7.4-10** die CVs (**links**) und SWVs (**rechts**) der Dec-Fl Lösung in DMF und THF abgebildet. Die daraus bestimmten Halbstufenpotentiale sind in der Tabelle **Tab. 7.4-7** bezogen auf eine entsprechende Referenz aufgelistet.

Anhand der CVs sowie der SWVs werden deutliche Unterschiede im elektrochemischen Verhalten des Dec-Fl in DMF und THF ersichtlich. Dies ist auf ein verstärktes Aggregationsverhalten des Dec-Fl zurückzuführen aufgrund der höheren eingesetzten Ausgangskonzentration, welche für die elektrochemischen Messungen benutz werden müssen.

So zeigt das CV der Dec-Fl Lösung in DMF einen deutlich verbreiterten Strompeak im reduktiven Bereich aus welchem das erste Reduktionspotential mit -0,4 V vs. Ag-Draht berechnet worden ist. Hingegen wird innerhalb des Potentialfensters kein Strompeak im oxidativen Bereich ersichtlich.

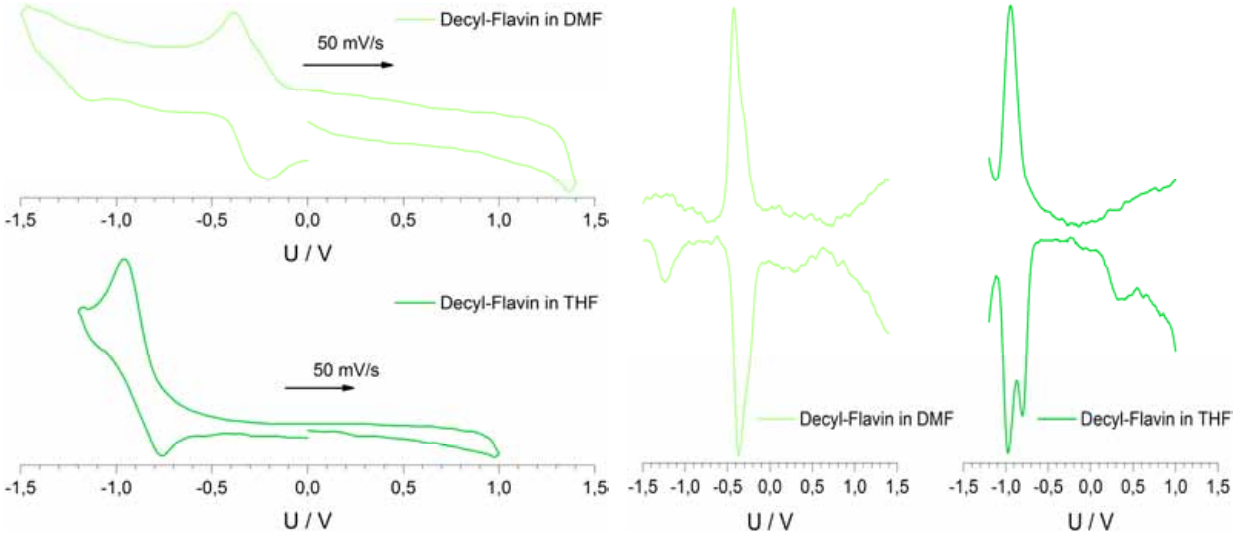

Decyl-Flavin in DMF
50 mV/s
-1,5 -1,0 -0,5 0,0 0,5 1,0 1,5
U / V
Decyl-Flavin in THF
50 mV/s
-1,5 -1,0 -0,5 0,0 0,5 1,0 1,5
U / V
Decyl-Flavin in DMF
-1,5 -1,0 -0,5 0,0 0,5 1,0 1,5
U / V
Decyl-Flavin in THF
-1,5 -1,0 -0,5 0,0 0,5 1,0 1,5
U / V

Abb. 7.4-10: *CV (links) und SWV (rechts) einer Dec-Fl Lösung in DMF und THF mit $N(tBu)_4PF_6$ (0,1 M) vs. Ag-Draht.*

Solvent	U / V vs. Ag-Draht		U / V vs. Fc/Fc^+		Reversibilität
	$DecFl^{\bullet-}$	$DecFl^{\bullet+}$	$DecFl^{\bullet-}$	$DecFl^{\bullet+}$	
THF	-0,95	+0,30	-1,10	+0,15	Quasireversibel
DMF	-0,40	+0,41	-1,05	-0,25	Reversibel

Tab. 7.4-7 *Elektrochemische Potential Dec-Fl Lösung in DMF und THF mit $N(tBu)_4PF_6$ (0,1 M) vs. Ag-Draht und Ferrocen.*

Ein ähnliches Bild zeichnet sich für das CV der Dec-Fl Lösung in THF ab. Hieraus kann das erste Reduktionshalbstufenpotential bei -0,95 V vs. Ag-Draht bestimmt werden. Jedoch kann analog zur Dec-Fl Lösung in DMF innerhalb des Potentialfensters von +1,0 V kein Strompeak im oxidativen Bereich beobachtet werden. Die CVs des Dec-Fl erwecken somit den Anschein, dass dieses Flavin-Derivat als Elektronenakzeptor reagieren sollte, was auch mit dem bisher bekannten Verhalten der Flavine als Elektronenakzeptoren einhergeht.[169],[184]-[186]

Bei der genauen Betrachtung der SWVs der Dec-Fl Lösungen werden jedoch andere Effekte ersichtlich. Ursachen für die Abweichungen der SWVs gegenüber den CVs sind auf die jeweiligen verwendeten Dec-Fl Konzentrationen zurückzuführen. Für die SWV-Messungen ist eine viel geringere Konzentration von dem Decyl-Flavin verwendet worden, wodurch die Tendenz zur Aggregation der Moleküle stark verringert worden ist. Hingegen ist für die CV Messung eine viel höhere Konzentration eingesetzt worden und somit die Aggregation stark begünstigt, was anhand der breiten Strompeaks, insbesondere für die Dec-Fl Lösung in DMF ersichtlich wird.

In beiden SWVs tritt eine nicht reversible Signatur im oxidativen Bereich auf, welche zuvor nicht in den CVs beobachtet werden konnte und die nicht Verunreinigungen, Sauerstoff oder anderen Lösungsmitteleffekten zugeordnet werden kann, sondern klar in einem Oxidationsprozess des Dec-Fl seinen Ursprung hat. Das erhaltene Oxidationspotential für die Dec-Fl Lösung in DMF ist mit +0,4 V für DMF vom nummerischen Wert her gleich dem ersten Reduktionspotential mit -0,4 V vs. Ag-Draht, wodurch das Decyl-Flavin gleichermaßen als Elektronendonor als auch als Elektronenakzeptor fungieren kann. Die Funktion als Elektronendonor ist bereits anhand eines ähnlich substituierten Flavin-Derivates in Verbindung mit einem Fulleren durch Murakami *et al.* bestätigt worden.[173],[174] Mit einem Oxidationspotential von +0,3 V für die Dec-Fl Lösung in THF ist diese gegenüber der Reduktion bei -0,95 V vs. Ag-Draht den Werten nach die bevorzugte Redoxreaktion.

Jedoch wird die Richtung eines möglichen Elektronentransfers nicht allein vom Redoxpotential der einen Komponente bestimmt, sondern auch durch die Potentiale des zweiten beteiligten Moleküls sowie die Interaktion der Moleküle untereinander. Letztendlich können die Potentiale zum Teil stark gegenüber den Einzelverbindungen verschoben sein, oder neue Zustände mit neuen Potentialen werden ausgebildet. Die Elektrochemie kann somit nur einen Hinweis auf eine mögliche Reaktionsrichtung liefern, und andere Messmethoden wie z.B. die Spektroelektrochemie oder fs transiente Absorption müssen letztendlich den stattfindenden Mechanismus aufklären und bestätigen.

7.4.1.3.2 UV/Vis-NIR-Absorption-Spektroelektrochemie

Für die Bestätigung eines photoinduzierten Elektronentransfers ist es notwendig die Signatur der erzeugten radikalischen Spezies zu kennen. Diese Signaturen sollten entsprechend auch in den Spektren der zeitaufgelösten Messmethoden eindeutig erkennbar sein.

Diesbezüglich sind für die Dec-Fl Lösung in DMF mit $N(tBu)_4PF_6$ (0,1 M) in **Abb. 7.4-11** die differentiellen Spektren der UV/Vis-NIR-Absorption-Spektroelektrochemie-Messung als 2D Projektion im Vis (**links**) und die Potentialabhängigkeit von Absorptionsbanden über 5 Zyklen zwischen +1,0 und -1,0 V vs. Ag-Draht (**rechts**) dargestellt. Des Weiteren sind in **Abb. 7.4-12** die differentiellen Spektren für einen Zyklus zwischen 0,0 und -1,0 V vs. Ag-Draht (**links**) und die Einzelspektren bei einem angelegten von ± 1,0 V vs. Ag-Draht (**rechts**) abgebildet.

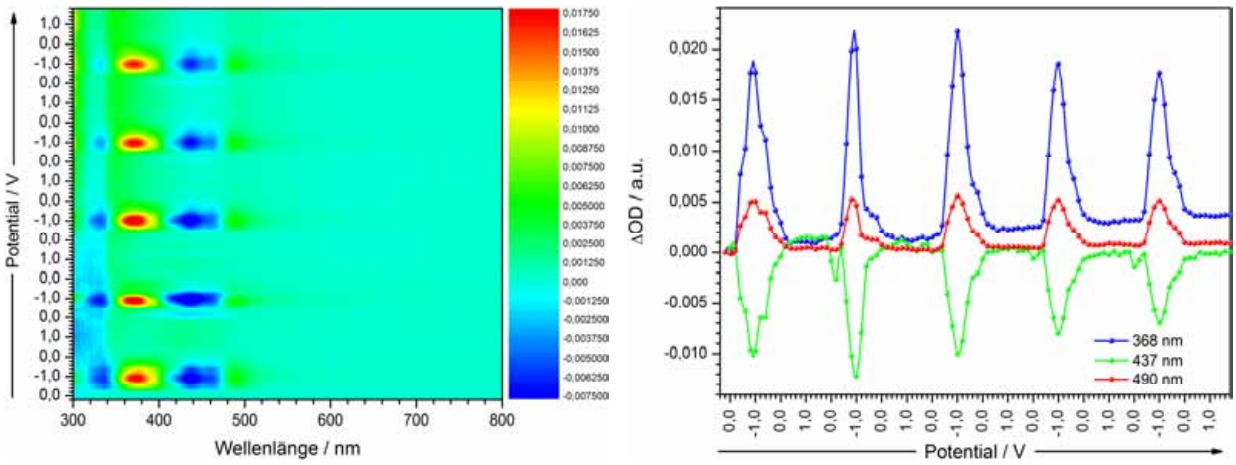


Abb. 7.4-11: *2D Projektionen einer UV/Vis-NIR-Absorption-Spektroelektrochemie-Messung im Vis einer Dec-Fl Lösung in DMF mit $N(tBu)_4PF_6$ (0,1 M) (links) und Potentialabhängigkeit von Absorptionsbanden über 5 Zyklen zwischen +1,0 und -1,0 V vs. Ag-Draht (rechts).*

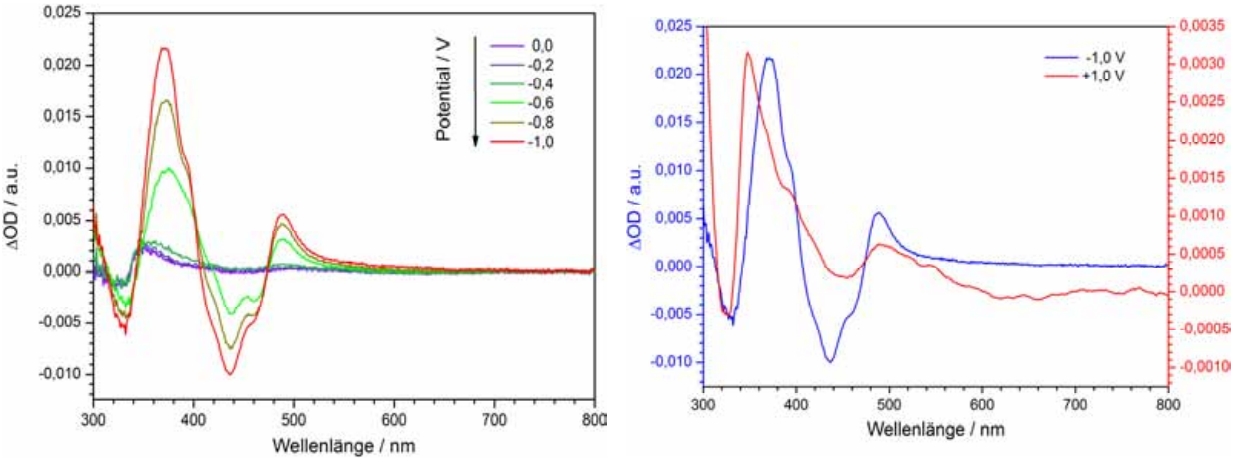


Abb. 7.4-12: *Differentielle Spektren der UV/Vis-NIR-Absorption-Spektroelektrochemie-Messung einer Dec-Fl Lösung in DMF mit $N(tBu)_4PF_6$ (0,1 M) unter reduktiven Bedingungen (links) und bei ± 1,0 V vs. Ag-Draht (rechts).*

Aus der 2D Projektion sowie der Potentialabhängigkeit von Absorptionsbanden in **Abb. 7.4-11** werden die reversiblen Änderungen der Absorbanz in Abhängigkeit des angelegten Potentials deutlich ersichtlich. So nimmt die Absorbanz sowohl für die Reduktion als auch für die Oxidation im Absorptionsbereich zwischen 400 und 475 nm ab. Es werden hingegen neue Maxima bei 370 nm, 390 nm und 490 nm unter reduktiven Bedingungen bzw. bei 348 nm, 388 nm und 489 nm unter oxidativen Bedingungen ausgebildet (siehe **Abb. 7.4-12**). Diese entsprechen den optischen Übergängen der jeweiligen geladenen radikalischen Spezies (siehe **Tab. 7.4-8**).

Absorptionsbanden / nm		
0,0 V	-1,0 V	+1,0 V
343	330	325
---	**370**	**348**
---	**390**	**388**
420	420	---
435	435	---
460	460	---
---	**490**	**489**

Tab. 7.4-8 *Zusammenfassung der Absorptionsänderungen der UV/Vis-NIR-Absorption-Spektroelektrochemie-Messung einer Dec-Fl Lösung in DMF mit $N(tBu)_4PF_6$ (0,1 M).*

7.4.2 Das Nanohybridsystem CoMoCat/Decyl-Flavin

Wie bereits in dem einleitenden Abschnitt dieses Unterkapitels erwähnt wurde, spielen Flavine und Flavin-Derivate eine besondere Rolle in der Natur.[169] Auch in der wissenschaftlichen Forschung nimmt das Interesse an diesen interessanten Verbindungen für diverse Anwendungen stetig zu.[170],[171],[174] Dementsprechend soll im Folgenden ein, auf einem Flavin-Derivat basierendes, neuartiges Nanohybridsystem CoMoCat/Decyl-Flavin vorgestellt werden und dessen photophysikalischen Eigenschaften untersucht werden (siehe **Abb. 7.4-13**).

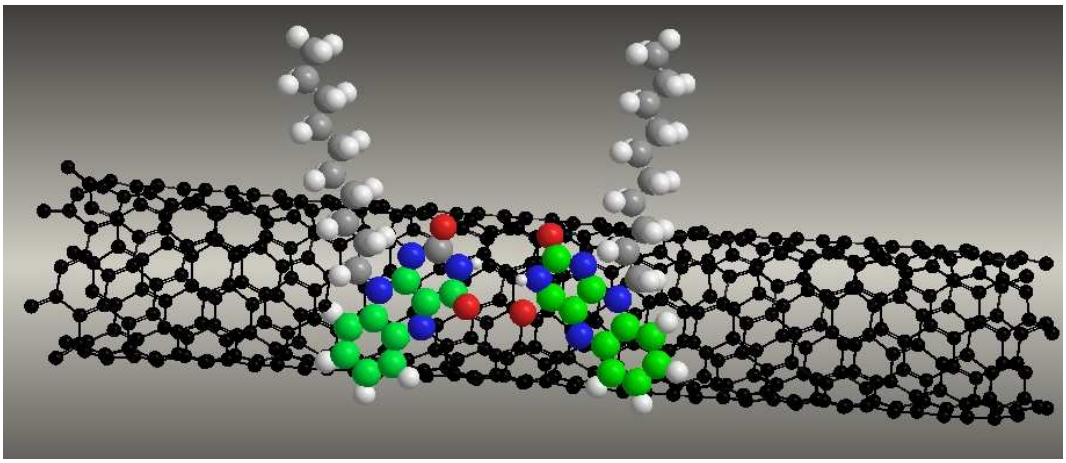


Abb. 7.4-13: *Schematische Darstellung des nicht-kovalent funktionalisierten Nanohybridsystem: SWCNT/Decyl-Flavin (CoMoCat/Dec-Fl).*

Kohlenstoffnanoröhren bilden aufgrund ihres großen π-Systems mit dem Coenzym FAD über π–π-Wechselwirkungen ein stabiles Nanohybrid aus. Diese Tatsache ist bereits aus der Literatur bekannt.[175]-[177] Jedoch bedarf das Coenzym, aufgrund seines biologischen Ursprung, bestimmte Umgebungs- und Reaktionsbedingungen, damit eine Zerstörung des Moleküls nicht auftritt oder gefördert wird. So sollte es keine stärkere thermische Exposition erfahren oder einem starken Oxidationsmittel sowie radikalischen Spezies ausgesetzt sein, weil diese eben einen molekülzerstörenden Einfluss auf das FAD ausüben.[187] Für die Präparation der SWCNT-Suspensionen werden Ultraschallbäder sowie Zyklen mit stärkeren Rühren angewendet, um eine gute entbündelte SWCNT-Suspension zu erhalten. All diese Präparationsschritte, insbesondere das Ultraschallbad, erzeugen gewisse thermische Schwankungen und auch lokale Hitzezonen. Dies Fördert die Bildung von Radikalen in der Lösung und führt im Falle des FADs zu einer Zerstörung dessen. Es ist somit für die Verwendung in einem Nanohybridsystem nicht geeignet.

Ein anderes Flavin-Derivat hingegen (**Decyl-Flavin**) verfügt über die Stabilität gegenüber den aufgezählten destruktiv wirkenden Effekten während der Probenpräparation und zeigt zudem interessante Redox-Eigenschaften auf. Letztendlich ist Decyl-Flavin für die Anwendung mit Kohlenstoffnanoröhren viel geeigneter als das FAD oder andere Flavin-Bioderivate wie Riboflavin. Daher wird es in dieser Arbeit für die Herstellung eines Flavin-basierenden SWCNT-Nanohybrids verwendet. Zudem ist bereits ein ähnliches Flavin-Derivat, welches kovalent mit einem Fulleren verknüpft wurde, erfolgreich in ein nanoskaliertes Elektron-Donor-Akzeptor-System integriert worden.[174]

Als Kohlenstoffmaterial für die Herstellung des Nanohybridsystems sind CoMoCat-Nanoröhren verwendet worden, da diese von der Größe des Durchmessers her sehr gut mit dem aromatischen Ringsystem des Flavins wechselwirken können. Die CoMoCat-SWCNT konnten sowohl in einer Lösung von Decyl-Flavin in DMF wie auch in THF stabil suspendiert werden. Aufgrund der Stabilität der Suspensionen zeigte sich, dass sich das zu untersuchende CoMoCat/Decyl-Flavin-Nanohybridsystem erfolgreich ausgebildet hat. Dies soll im Folgenden durch diverse mikroskopische, spektroskopische und spektroelektrochemische Messungen bestätigt werden. In **Abb. 7.4-13** ist die schematische Darstellung diese neuartigen Hybridsystems aufgezeigt, welches im Folgenden eingehend charakterisiert werden soll. Als Referenzsystem hierfür dient die in **Kapitel 7.2** charakterisierte CoMoCat-Suspension in THF bzw. zuvor untersuchte Decyl-Flavin Lösung in DMF und THF.

7.4.2.1 Rasterkraftmikroskopie

Entsprechend der Reihenfolge der vorherigen Kapitel soll vorab eine Charakterisierung des CoMoCat/Dec-Fl-Hybridsystems via AMF-Mikroskopie erfolgen. Daraus kann ein erster Einblick auf die Entbündelungseigenschaften des Decyl-Flavins auf die CoMoCat-SWCNT erhalten werden.

In **Abb. 7.4-14** (**links**) ist ein AFM-Bild der CoMoCat-(6,5)/Dec-Fl-Suspension in THF dargestellt, in dem nur eine einzelne Kohlenstoffnanoröhre aufgezeigt wird. Dies lässt auf eine starke Wechselwirkung des Decyl-Flavins mit den CoMoCat-SWCNT schließen aus der eine derartige Entbündelung resultiert.

Daneben sind die zugehörigen Höhenprofile der vermessenen CoMoCat-Röhre abgebildet, aus denen ein Wert von 1,0 nm für den Durchmesser der Röhre ablesbar ist und gut mit der angegebenen Durchmesserverteilung der CoMoCat-SWCNT vergleichbar ist.

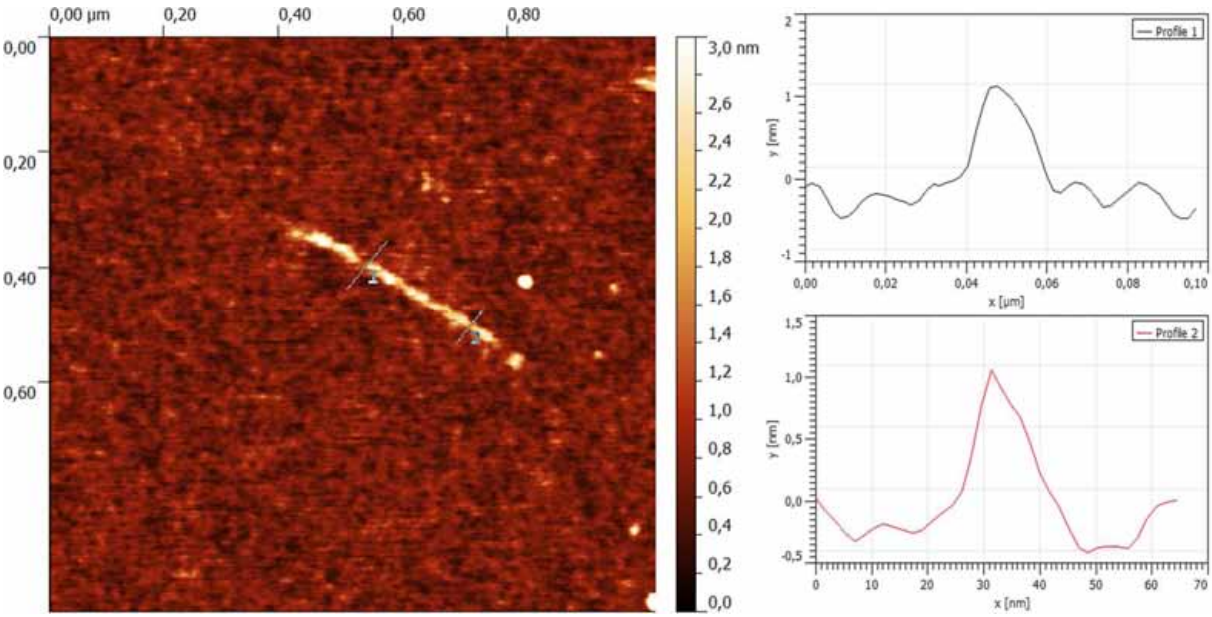


Abb. 7.4-14: *AFM Aufnahme (links) und die zugehörigen Höhenprofile (rechts) einer CoMoCat-(6,5)/Dec-Fl-Suspension in THF.*

Des Weiteren sind kleiner helle Punkte ersichtlich, die Staubkörnchen auf dem Siliziumträger oder Verunreinigungen aus der Suspension zugeordnet werden können, und nicht durch den Waschprozess bei der AFM-Probenpräparation entfernt werden konnten.

7.4.2.2 Stationäre Spektroskopie

Als nächster Schritt der Charakterisierung des Hybridsystems CoMoCat/Dec-Fl erfolgt die Untersuchung dessen mit Hilfe diverser stationärer spektroskopischer Messmethoden. Ziel ist es eine Wechselwirkung zwischen dem Dec-Fl und den CoMoCat-Nanoröhren zu bestätigen. Des Weiteren sollen aber auch erste Einblicke bezüglich einer möglichen elektronischen Wechselwirkung in Form eines Elektronentransfers oder Grundzustandswechselwirkung erhalten werden.

7.4.2.2.1 Ramanspektroskopie

Die Untersuchung des CoMoCat/Dec-Fl-Hybrids unterteilt sich in je 2 x 2 verschiedene Betrachtungen. Dabei lieg der Fokus jeweils auf der Erzeugung möglicher Defektzentren in den SWCNT als auch auf der Betrachtung von auftretenden Verschiebungen oder Veränderungen der Bandenformen. Anhand derer können spezifische elektronische Wechselwirkungen zwischen dem Decyl-Flavin und den CoMoCat-SWCNT ausgemacht werden.

Zum einen erfolgt eine Unterscheidung innerhalb des verwendeten Kohlenstoffnanoröhrenmaterials, den CoMoCat-(Mix)-SWCNT und den (6,5) angereicherten CoMoCat-SWCNT und zum anderen die Differenzierung in der Probenform, als Film auf einem Mikroskopobjektträger oder als Suspension.

In **Abb. 7.4-15** sind die FT-Ramanspektren der CoMoCat/Dec-Fl-Filme und in **Abb. 7.4-16** die der Suspensionen dargestellt, welche sowohl mit dem entsprechenden CoMoCat-Feststoff wie auch mit dem Referenzsystem CoMoCat-Suspension in THF verglichen werden.

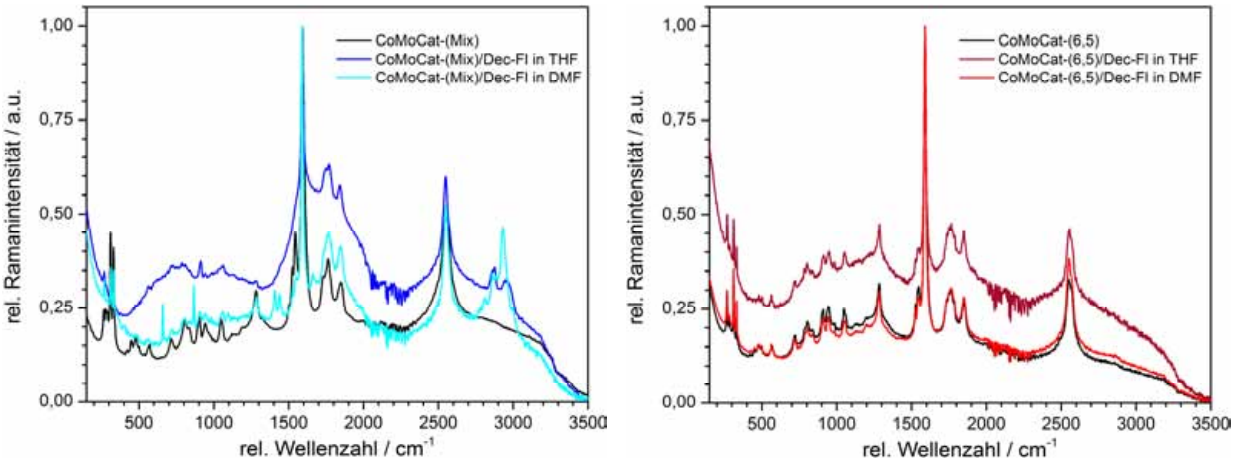


Abb. 7.4-15: *FT-Ramanspektren (λ_{Ex} = 1064 nm) der Filme: CoMoCat-(Mix)/ Dec-Fl (links) und CoMoCat-(6,5)/Dec-Fl (rechts).*

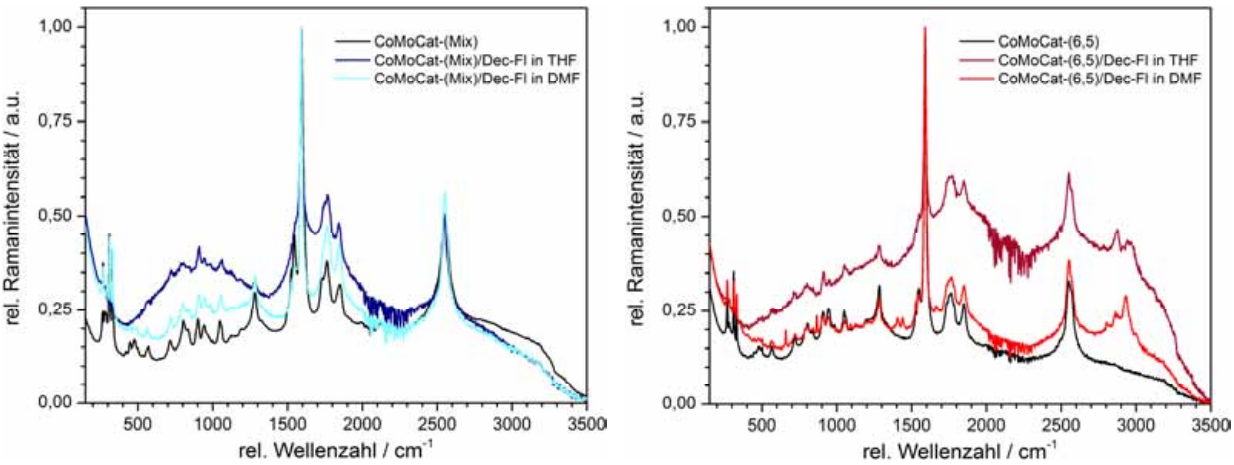


Abb. 7.4-16: *FT-Ramanspektren (λ_{Ex} = 1064 nm) der Suspensionen: CoMoCat-(Mix)/ Dec-Fl (links) und CoMoCat-(6,5)/Dec-Fl in THF und DMF (rechts).*

Ergänzend dazu sind in **Abb. 9.3-36** und **Abb. 9.3-37**, respektive in **Abb. 9.3-38** und **Abb. 9.3-39** im spektroskopischen Anhang die Vergrößerungen der RBM-Regionen (**links**) und HEM-Regionen (**rechts**) für den Film und die Suspensionen des jeweiligen Hybridsystems CoMoCat-(Mix)/Dec-Fl oder CoMoCat-(6,5)/Dec-Fl abgebildet.

Bei der Betrachtung der Ramanspektren der CoMoCat-Suspensionen muss zwischen den CoMoCat-(Mix) und CoMoCat-(6,5) differenziert werden. Es treten, je nach betrachtetem System, Änderungen oder aber eben keine Änderungen in den Ramanspektren auf. Das bedeutet für die CoMoCat-(Mix)/Decyl-Flavin-Systeme, dass die RBM-Banden sowohl der Suspensionen als auch der Filme unabhängig vom Lösungsmittel um 2 cm^{-1} zu höheren Wellenzahlen gegenüber der Referenz verschoben sind. Eine Verschiebung um 1 cm^{-1} hingegen zu kleineren Wellenzahlen in Verbindung mit einer Verringerung des FWHM zu 18 cm^{-1} ist für die G^+-Bande für beide Filme und die CoMoCat-(Mix)/Dec-Fl-Suspension in DMF zu beobachten. Dies ist jedoch nicht für die CoMoCat-(Mix)/Dec-Fl-Suspension in THF der Fall, da die Ramansignale aufgrund der auftretenden SWCNT-Fluoreszenz verbreitert werden und damit die Änderungen für diese Suspension nicht verfolgt werden können. Werden die Ramanspektren in Bezug auf die 2D-Bande untersucht, wird analog der G^+-Bande eine Verringerung der FWHM zu 48 cm^{-1} für die zuvor angesprochenen Systeme ersichtlich, wiederum mit Ausnahme der CoMoCat-(Mix)/Dec-Fl-Suspension in THF und die darin ersichtliche Fluoreszenz. Diese Veränderungen sind erste Hinweise auf eine Wechselwirkung der Decyl-Flavin Moleküle mit dem π-System der Röhren in Verbindung mit einer elektronischen Kommunikation der beiden Verbindungen zu einem neuen Hybridsystem.

Von einer Dotierung der CoMoCat-(Mix)-Kohlenstoffnanoröhren kann jedoch vorerst nicht ausgegangen werden, weil die beobachteten Änderungen in den Ramansignalen der CoMoCat-(Mix) im Hybridsystem gegenüber dem Referenzmaterial zu gering sind, verglichen mit dem System CoMoCat/PDI. Bezüglich der auftretenden Defektstellen der CoMoCat-(Mix)-SWCNT in dem Nanohybridmaterial ist festzuhalten, dass sich die Verhältnisse der Flächen der D-Banden relativ zu den Flächen der G^+-Banden nur gering verändert haben, und damit nur geringfügig neue Defektstellen in das gegebene π-System der Röhren induziert worden sind. Die spezifischen Zahlenwerte der angesprochenen Ramanbanden sind in **Tab. 7.4-9** und **Tab. 7.4-10** aufgelistet.

Fällt die Betrachtung der Ramansignale jedoch auf die Spektren der CoMoCat-(6,5)/Dec-Fl-Proben, so wird keine der zuvor beschriebenen Änderungen gegenüber der Referenz CoMoCat-(6,5) ersichtlich. Ebenfalls kann eine Fluoreszenz der CoMoCat-(6,5)-SWCNT in der entsprechenden Dec-Fl Suspension in THF beobachtet werden. Dies bedeutet jedoch nicht, dass die CoMoCat-(6,5) keine Wechselwirkung mit dem Decyl-Flavin eingehen, da sich sonst keine stabilen Suspensionen ausbilden würden. Die elektronische Kommunikation in diesem Hybridsystemen scheint schwächer zu sein, als für die CoMoCat-(Mix)/Dec-Fl-Systeme.

SWCNT	$\tilde{\nu}$ (RBM) / cm^{-1}	d_{SWCNT} / nm	(n,m) [117]	$\tilde{\nu}$ (D) / cm^{-1}	$\tilde{\nu}$ (BWF/G^+) / cm^{-1}	D:G^+
CoMoCat-(Mix)/ Dec-Fl in THF (Film)	268	0,89	(7,6)	1282	1526	1:7,7
	312	0,75	(6,5)		1546	(0,131)
	331	0,70	(6,4)		1591	
CoMoCat-(Mix)/ Dec-Fl in DMF (Film)	267	0,89	(7,6)	1284	1526	1:6,8
	312	0,75	(6,5)		1547	(0,148)
	331	0,70	(6,4)		1590	
CoMoCat-(6,5)/ Dec-Fl in THF (Film)	268	0,89	(7,6)	1286	1526	1:6,4
	312	0,75	(6,5)		1546	(0,156)
	331	0,70	(6,4)		1590	
CoMoCat-(6,5)/ Dec-Fl in DMF (Film)	268	0,89	(7,6)	1285	1527	1:10,5
	311	0,75	(6,5)		1546	(0,095)
	331	0,70	(6,4)		1591	

Tab. 7.4-9 *Übersicht über die Ramandaten (λ_{Ex} = 1064 nm) der Filme der Nanohybride: CoMoCat/Dec-Fl in THF und DMF.*

SWCNT	$\tilde{\nu}$ (RBM) / cm^{-1}	d_{SWCNT} / nm	(n,m) [117]	$\tilde{\nu}$ (D) / cm^{-1}	$\tilde{\nu}$ (BWF/G^+) / cm^{-1}	D:G^+
CoMoCat-(Mix)/ Dec-Fl in THF	268	0,89	(7,6)	1282	---	1:12
	312	0,75	(6,5)		---	(0,083)
	331	0,70	(6,4)		1591	
CoMoCat-(Mix)/ Dec-Fl in DMF	267	0,89	(7,6)	1282	1527	1:6,5
	312	0,75	(6,5)		1548	(0,154)
	331	0,70	(6,4)		1590	
CoMoCat-(6,5)/ Dec-Fl in THF	268	0,89	(7,6)	1284	1526	1:5
	311	0,75	(6,5)		1546	(0,200)
	331	0,70	(6,4)		1591	
CoMoCat-(6,5)/ Dec-Fl in DMF	268	0,89	(7,6)	1284	1527	1:7,4
	311	0,75	(6,5)		1548	(0,135)
	331	0,70	(6,4)		1591	

Tab. 7.4-10 *Übersicht über die Ramandaten (λ_{Ex} = 1064 nm) der Suspensionen: CoMoCat/Dec-Fl in THF und DMF.*

Werden die Defektstellen für die CoMoCat-(6,5)-SWCNT in den Nanohybriden betrachtet, so wird anhand der Verhältnisse der integrierten Flächen der D-Banden relativ zu den integrierten Flächen der G^+-Banden ersichtlich, dass sich diese nur geringfügig vom Ausgangsmaterial unterscheiden. Die Präparation der Nanohybride erzeugt somit keine weiteren starken Defekte im π-System der CoMoCat-(6,5). Alle Ergebnisse der Analyse der Ramanbanden und Bandenverhältnisse sind ebenfalls in **Tab. 7.4-9** und **Tab. 7.4-10** dargelegt.

7.4.2.2.2 UV/Vis-NIR-Absorptionsspektroskopie

Als nächstes wird das Absorptionsverhalten der CoMoCat/Dec-Fl-Suspension auf auftretende Änderungen gegenüber den Referenzen untersucht. Anhand dieser soll die Wechselwirkung des Dec-Fl mit den CoMoCat-SWCNT verifiziert werden und eine Aussage bezüglich einer stattfindenden elektronischen Interaktion ermöglicht werden.

In **Abb. 7.4-17** ist der Vergleich der UV/Vis-NIR-Absorptionsspektren der verschiedenen CoMoCat/Dec-Fl-Suspensionen untereinander und mit den Referenzsystemen dargestellt.

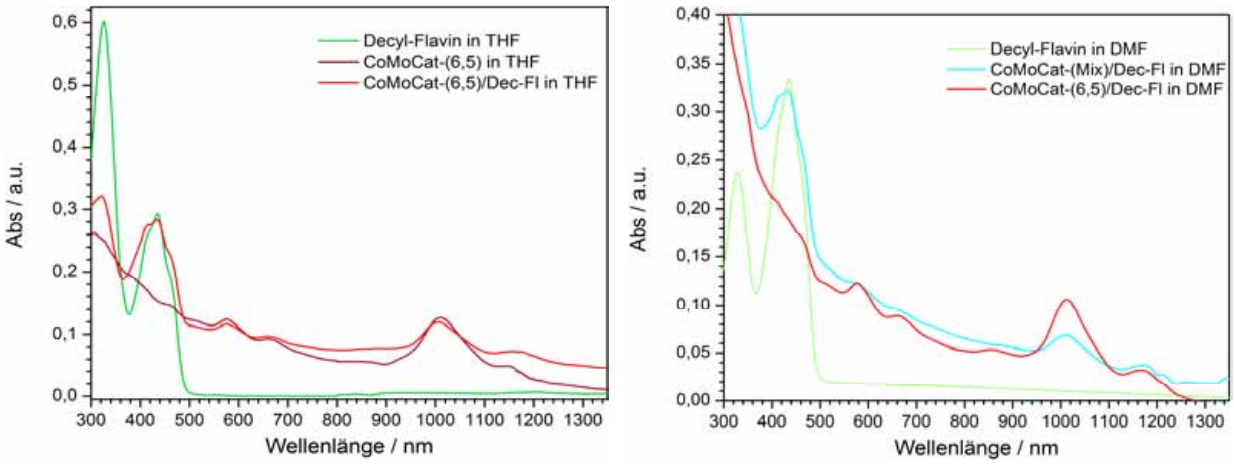


Abb. 7.4-17: *Vergleich der UV/Vis-NIR-Absorptionsspektren der Suspensionen: CoMoCat/Dec-Fl in THF (links) und DMF (rechts).*

Dazugehörig sind die UV/Vis-NIR-Absorptionsspektren in **Abb. 9.3-40** im spektroskopischen Anhang, welche zum einen die Vergrößerung des Vis-Bereiches (**links**) und zum anderen die Vergrößerung des NIR-Bereiches **(rechts**) abbilden.

Erneut muss eine differentielle Betrachtung der Spektren ähnlich der Ramanspektren erfolgen. Für die UV/Vis-NIR-Absorptionsspektren jedoch bezogen auf das verwendete Lösungsmittel. Hier unterscheiden sich die CoMoCat/Dec-Fl-Suspensionen diesbezüglich stark. So ist auffällig, dass das Absorptionsspektrum der CoMoCat-(Mix)/Dec-Fl-Suspension in THF nicht nur erheblich in der Bandenform und in der Lager der Absorptionsmaxima abweicht von dem der CoMoCat-(Mix)/Dec-Fl-Suspension in DMF sondern auch gegenüber der CoMoCat-(6,5)/Dec-Fl-Suspension in THF. Dieses Spektrum weist eine starke Verbreiterung der optischen S_{11}-Übergänge der CoMoCat-SWCNT im NIR und ebenfalls kaum erkennbare Banden im sichtbaren Bereich der S_{22}-Übergänge bzw. Absorptionsbereich des Decyl-Flavins bei 400 nm und 460 nm auf. Im Grunde genommen sind dies deutliche Anzeichen für eine schlechte Entbündelung. Dies ist jedoch aufgrund der Ergebnisse der AFM-Messung und der auftretenden Fluoreszenz im Ramanspektrum unwahrscheinlich und wird auf eine starke elektronische Wechselwirkung mit dem Decyl-Flavin zurückgeführt.

Diese Änderungen gegenüber den Referenzsystemen treten auch für die CoMoCat-(Mix)/Dec-Fl-Suspension in DMF auf. Sie sind jedoch nicht so stark ausgebildet, wie sie für die CoMoCat-(Mix)/Dec-Fl-Suspension in THF beobachtet worden sind.

So sind die Absorptionsmaxima des Decyl-Flavins im Hybridsystem um 2 nm hypsochrom verschoben, was ebenfalls auf eine elektronische Wechselwirkung mit den Röhren hinweist.

Denn das Aufbrechen der vorhandenen H-Aggregate würde, aufgrund der Interaktion mit den Nanoröhren, zu einer bathochromen Verschiebung der Absorptionsmaxima führen. Des Weiteren sind die Absorptionsbanden der CoMoCat-(Mix)/Dec-Fl-Suspension in DMF gegenüber der entsprechenden CoMoCat-(6,5)/Dec-Fl-Suspension in DMF verbreitert. Zusätzlich kann eine geringe hypsochromen Verschiebung von 1 nm und eine verringerten Absorbanz (siehe **Tab. 7.4-11**) beobachtet werden, was ebenfalls für eine elektronische Wechselwirkung mit dem Decyl-Flavin spricht. Diese Wechselwirkung ist jedoch nicht so stark ausgeprägt, wie für die CoMoCat-(Mix)/Dec-Fl-Suspension in THF.

Die Betrachtung der CoMoCat-(6,5)/Dec-Fl-Suspensionen in DMF wie auch in THF lässt ähnliche Änderungen im Absorptionsverhalten des Dec-Fl erkennen, wie sie zuvor für die CoMoCat-(Mix)/Dec-Fl-Suspension in DMF beschrieben worden sind. So treten unterschiedlich starke hypsochrome und bathochrome Verschiebungen der Absorptionsbanden der CoMoCat-(6,5) gegenüber der SWCNT-Referenz-Suspension (siehe **Tab. 7.4-11**) auf. Dies spricht ebenfalls für eine Wechselwirkung der CoMoCat-(6,5) mit dem Decyl-Flavin. Die Wechselwirkung ist jedoch eine andere als die, die für die CoMoCat-(Mix) Suspensionen beobachtet werden konnte und im Folgenden näher bestimmt werden muss.

Abs.	d_{SWCNT} / nm	$\lambda_{(Mix/Dec\text{-}Fl/THF)}$ / nm	$\lambda_{(6,5/Dec\text{-}Fl/THF)}$ / nm	$\lambda_{(Mix/Dec\text{-}Fl/DMF)}$ / nm	$\lambda_{(6,5/Dec\text{-}Fl/DMF)}$ / nm
Dec-Fl	---	---	415	415	410
Dec-Fl	---	---	435	433	430
Dec-Fl	---	---	460	458	460
S_{22}(6,5)	0,75	577	577	---	580
S_{22}(7,6)	0,90	663	663	---	665
S_{11}(6,5)	0,75	1011	1007	1011	1012
S_{11}(7,6)	0,90	1155	1160	1175	1170

Tab. 7.4-11 *Zusammenfassung der Absorptionsdaten der Suspensionen: CoMoCat/Dec-Fl in THF und DMF.*

7.4.2.2.3 Fluoreszenzspektroskopie

Nachdem die Untersuchungen des Absorptionsverhaltens der CoMoCat/Dec-Fl-Suspensionen zu derart unterschiedlichen Ergebnissen geführt haben, werden jetzt die Emissionseigenschaften dieser zum einen im sichtbaren Spektralbereich und zum anderen für den NIR betrachtet.

In **Abb. 7.3-18** sind die Emissionsspektren der jeweiligen Decyl-Flavin Lösung mit denen der CoMoCat/Dec-Fl-Suspensionen in THF (**links**) und DMF (**rechts**) dargestellt. Zudem zeigt die Tabelle **Tab. 7.4-12** die erhaltenen Emissionsintensitäten der entsprechenden Lösung bzw. Suspension auf.

Anhand der Spektren wie auch der Intensitäten wird eine starke Auslöschung der Fluoreszenz des Flavin-Derivates in der CoMoCat-(Mix)/Dec-Fl-Suspension in THF ersichtlich. Diese Fluoreszenzintensität verringert sich um das 200-fache gegenüber der Referenz. Hingegen nimmt die Decyl-Flavin Emissionsintensität für die CoMoCat-(Mix)/Dec-Fl-Suspension in DMF nur um einen Faktor 4 ab, was zum Teil der Streuung durch die SWCNT zugeschrieben werden kann. Ähnliches wird auch für die CoMoCat-(6,5)-Suspensionen beobachtet. In diesen ändern sich die Fluoreszenzintensitäten jedoch um einen Faktor 2 für die THF-Suspension beziehungsweise um einen Faktor 10 in der CoMoCat-(6,5)/Dec-Fl-Suspension in DMF. Die Änderungen in den Emissionsintensitäten können jedoch nicht vollends auf die Streuung durch die CoMoCat-Röhren zurückgeführt werden, da die Absorbanzen der Suspensionen annähernd gleich waren und somit ähnliche Streuprozesse stattfinden sollten, jedoch die Intensitätsänderungen dennoch stark variieren und somit auch auf eine Wechselwirkung zwischen dem Decyl-Flavin und den CoMoCat-SWCNT beruhen (siehe **Tab. 7.4-12**).

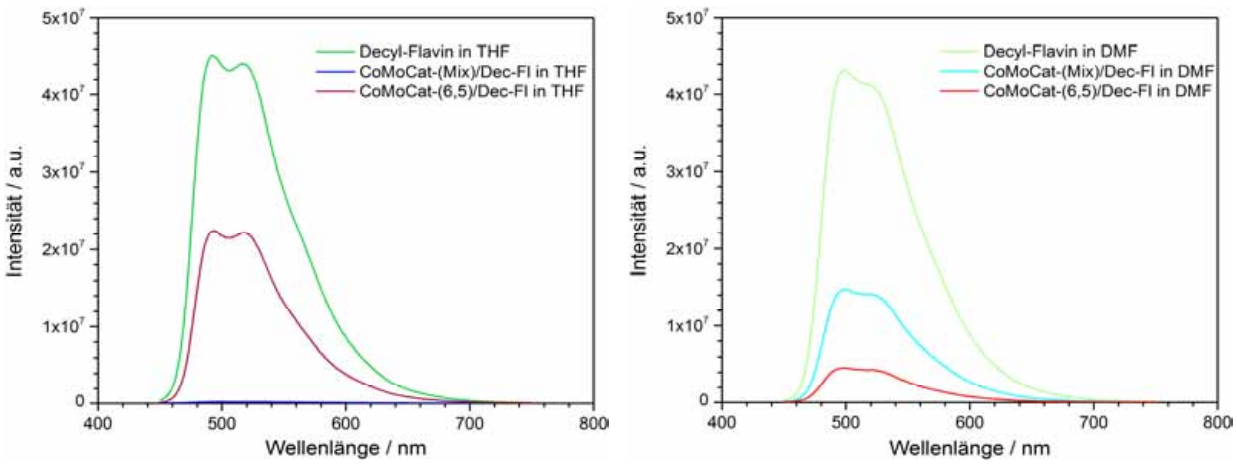


Abb. 7.4-18: *Emissionsspektren im Vis-Bereich (λ_{Ex} = 435 nm) der Suspensionen: CoMoCat/Dec-Fl in THF (links) und DMF (rechts).*

LM	$\lambda_{Dec\text{-}Fl}$ / nm	$I_{Dec\text{-}Fl}$ / CPS	$\lambda_{(Mix)/Dec\text{-}Fl}$ / nm	$I_{(Mix)/Dec\text{-}Fl}$ / CPS	$\lambda_{(6,5)/Dec\text{-}Fl}$ / nm	$I_{(6,5)/Dec\text{-}Fl}$ / CPS
THF	491	$4{,}52 \times 10^7$	498	**$2{,}08 \times 10^5$**	493	$2{,}24 \times 10^7$
THF	517	$4{,}41 \times 10^7$	522	**$2{,}05 \times 10^5$**	519	$2{,}21 \times 10^7$
DMF	499	$4{,}33 \times 10^7$	500	$1{,}47 \times 10^7$	496	$4{,}57 \times 10^6$
DMF	519	$4{,}12 \times 10^7$	521	$1{,}41 \times 10^7$	520	$4{,}30 \times 10^6$

Tab. 7.4-12 *Zusammenfassung der Vis-Emissionsdaten (λ_{Ex} = 435 nm) der Suspensionen: CoMoCat/Dec-Fl in THF und DMF.*

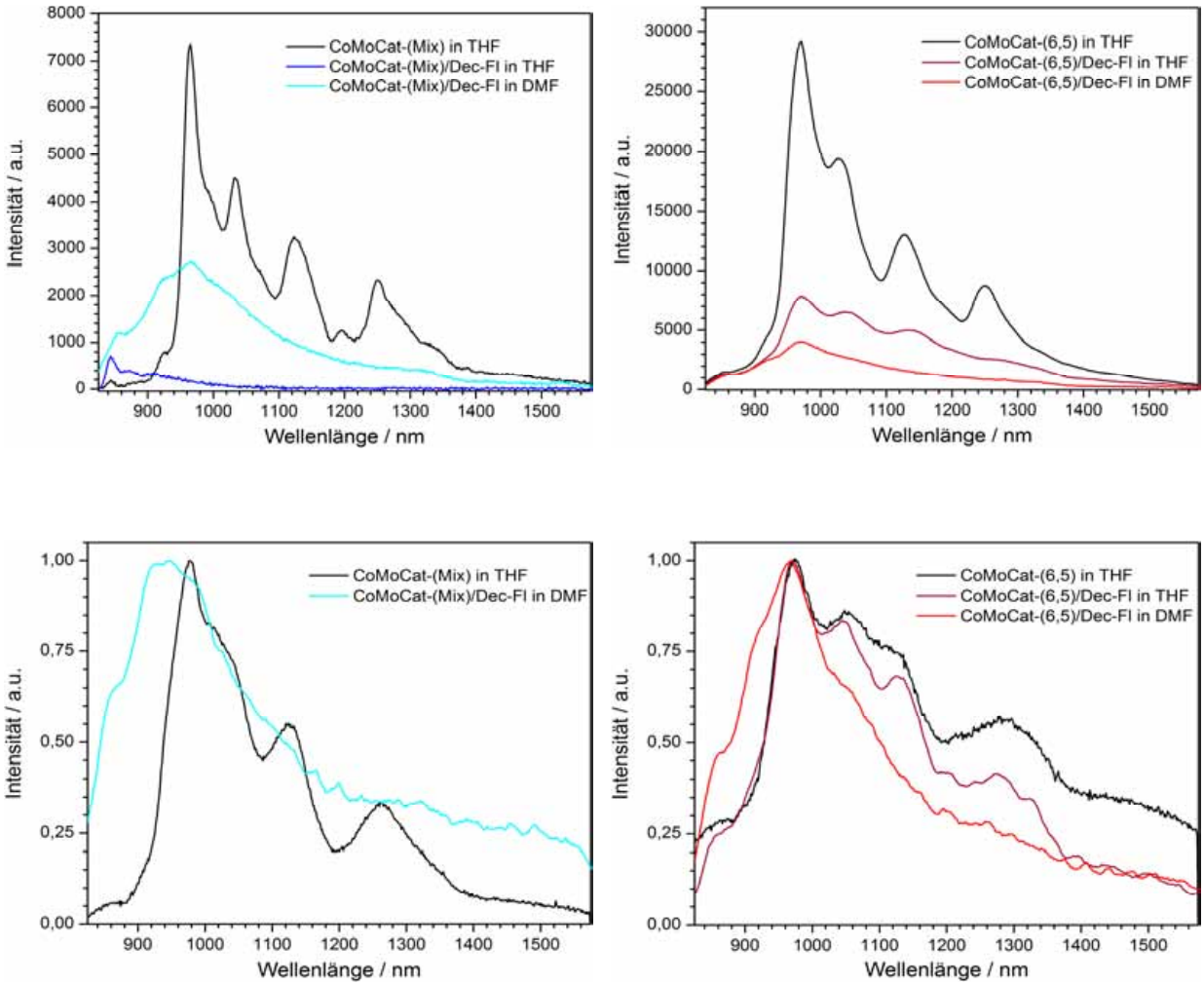


Abb. 7.4-19: *NIR-Emissionsspektren mit Laseranregung (λ_{Ex} (Kr Laser) = 676 nm) (oben) und normierte NIR-Emissionsspektren mit Lampenanregung (λ_{Ex} = 676 nm) (unten) der Suspensionen: CoMoCat-(Mix)/Dec-Fl (links) und CoMoCat-(6,5)/Dec-Fl (rechts) in THF und DMF.*

Ergänzend zu der Untersuchung des Emissionsverhaltens im sichtbaren Spektralbereich erfolgte auch eine Untersuchung der Emissionen der CoMoCat-Nanoröhren im NIR. Das Ziel war, eine mögliche Reduktion der SWCNT-Emissionen analog den Änderungen der Flavin-Emissionen zu beobachten und damit diese zu bestätigen. Des Weiteren können durch auftretende Verschiebungen in den Emissionsmaxima erneut die Wechselwirkungen zwischen beiden Verbindungen nachgewiesen werden.

In **Abb. 7.4-19** sind sowohl die Emissionsspektren (**oben**) wie auch die normierten Emissionsspektren (**unten**) der verschiedenen CoMoCat/Decyl-Fl-Suspensionen abgebildet. Die Wellenlängen der Emissionsmaxima sind in **Tab. 7.4-13** aufgelistet. Des Weiteren sind in **Abb. 7.4-20** die 2D Projektionen der 3D NIR-Emissionsmessungen der Suspensionen dargestellt.

Den Einzelemissionsspektren ist zu entnehmen, dass für die Emissionen der Röhren in den CoMoCat/Decyl-Fl-Suspensionen ebenfalls eine Abnahme der Intensitäten in Gegenwart des Decyl-Flavins zu beobachten ist. Diese tritt Suspensions-abhängig unterschiedlich stark auf, trotz angepassten gleicher optischen Dichten bei der Anregungswellenlänge von 676 nm. So ist für die CoMoCat-(Mix)/Dec-Fl-Suspension in THF keine Emission messbar, denn diese wird von der sehr schwachen Emission von noch freiem Decyl-Flavin überlagert.

Ex	(n,m)	d_{SWCNT} / nm	$\lambda_{(Mix)/Dec-Fl/THF}$ / nm	$\lambda_{(6,5)/Dec-Fl/THF}$ / nm	$\lambda_{(Mix)/Dec-Fl/DMF}$ / nm	$\lambda_{(6,5)/Dec-Fl/DMF}$ / nm
Laser	Dec-Fl	---	868	860	855	855
Laser	(9,1)	0,76	---	920	925	925
Laser	(6,5)	0,75	---	970	965	968
Laser	(7,5)	0,83	---	1040	1025	---
Laser	(7,6)	0,90	---	1135	---	---
Lampe	Dec-Fl	---	---	870	865	865
Lampe	(9,1)	0,76	---	927	925	927
Lampe	(6,5)	0,75	---	970	975	970
Lampe	(7,5)	0,83	---	1045	1020	1033
Lampe	(7,6)	0,90	---	1130	1125	---

Tab. 7.4-13 *Zusammenfassung der NIR-Emissionsdaten (λ_{Ex} = 676 nm) der Suspensionen: CoMoCat/Dec-Fl in THF und DMF.*

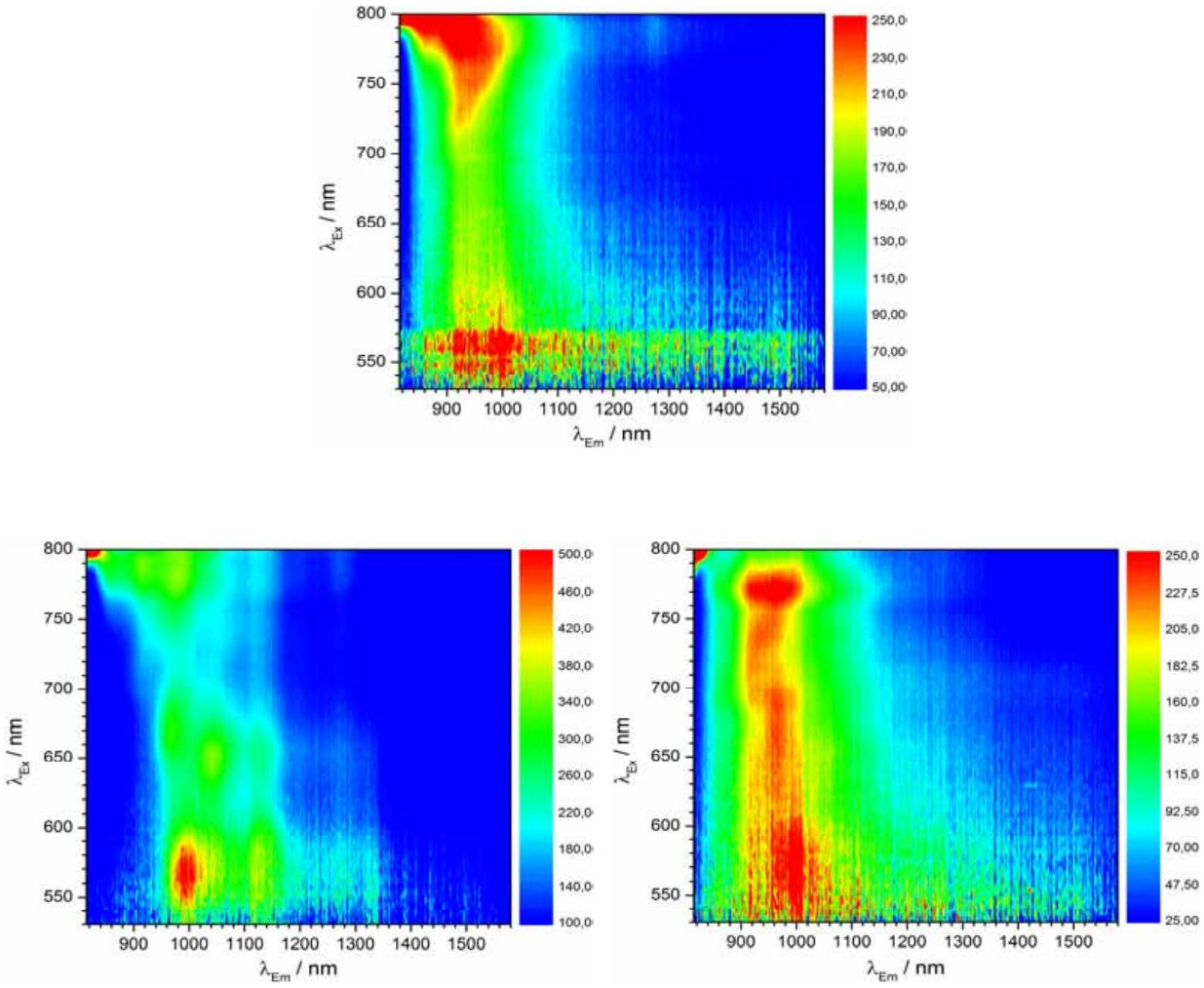


Abb. 7.4-20: *2D Projektionen der NIR-Emissionsmessungen der Suspensionen: CoMoCat-(Mix)/Dec-Fl in DMF (oben), CoMoCat-(6,5)/Dec-Fl in THF (unten links) und CoMoCat-(6,5)/Dec-Fl in DMF (unten rechts).*

Für die anderen CoMoCat-Suspensionen werden neben der NIR-Emission des freien Decyl-Flavins sehr wohl CoMoCat-typische Emissionssignaturen beobachtet, die gegenüber dem Referenzsystem CoMoCat in THF Veränderungen aufweisen. So ist die gemessene Intensität der CoMoCat-(Mix)/Dec-Fl-Suspension in DMF um ein Faktor 3 geringer als die der Referenz. Im Vergleich dazu nahm die Flavin-Emission um einen Faktor 4 ab. Die sich ergebene Differenz kann mit der Streuung des Lichts an den SWCNT begründet werden. Hingegen ergeben sich aus den Betrachtungen der Intensitäten der CoMoCat-(6,5)-Suspensionen ähnliche Werte für die Löschung der NIR-Emissionen, wie sie für die Flavin-Emission bestimmt worden sind.

Neben den verminderten Emissionsintensitäten werden auch Verschiebungen der Emissionsmaxima und Änderungen in der spektralen Auflösung der Banden ersichtlich.

Das bedeutet für die CoMoCat-(Mix)/Dec-Fl-Suspension in DMF, dass die NIR-Emissionsbanden stark verbreitert gegenüber der Referenz sind und das sie eine leichte bathochrome Verschiebung von 2 nm aufweisen. Hingegen kann für die CoMoCat-(6,5)/Dec-Fl-Suspension in THF eine Feinstruktur der Emissionsbanden beobachtet werden, welche um 2 nm hypsochrom verschoben sind. Die CoMoCat-(6,5)/Dec-Fl-Suspension in DMF zeigt die gleichen Beobachtungen wie die CoMoCat-(Mix)/Dec-Fl-Suspension in THF auf (siehe **Abb. 7.4-20**).

All diese Ergebnisse können erneut auf eine Wechselwirkung des Flavin-Derivates mit den jeweiligen CoMoCat-SWCNT zurückgeführt werden, wobei die elektronischen Interaktionen unterschiedlich stark sind.

7.4.2.3 fs transiente Absorptionsspektroskopie (TA)

Für eine Klärung der elektronischen Wechselwirkungen innerhalb der CoMoCat/Dec-Fl-Nanohybridsysteme werden diese mit Hilfe der fs transiente Absorptionsspektroskopie charakterisiert. Hierfür sind die CoMoCat/Dec-Fl-Suspensionen mit einem Anregungspuls von 387 nm und einer Energie von 200 nJ angeregt worden. Die transiente Absorptionsspektren wurden sowohl im sichtbaren Bereich zwischen 430 und 730 nm als auch im NIR zwischen 800 und 1250 nm über ein Zeitfenster von 7500 ps gemessen.

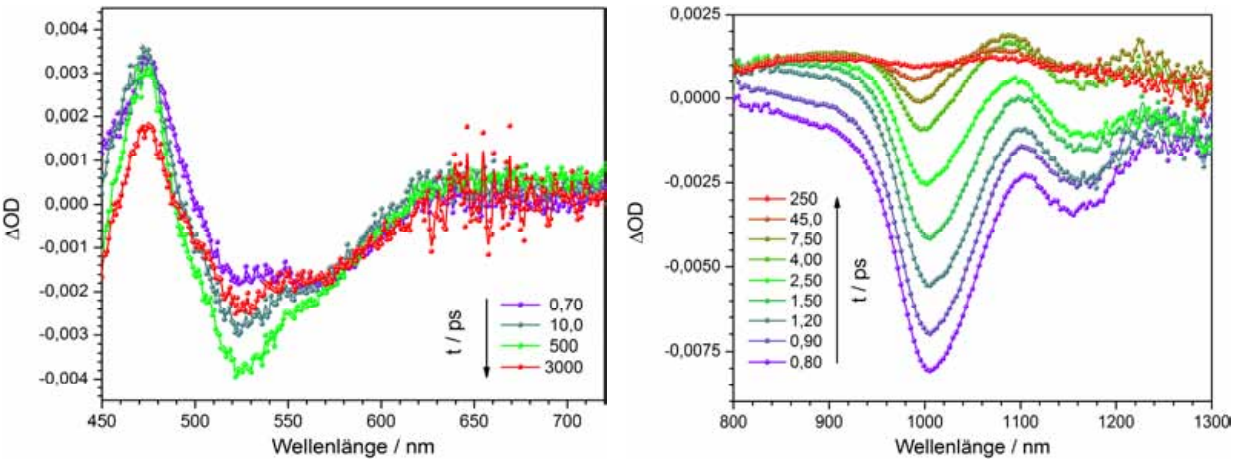


Abb. 7.4-21: *fs transiente Absorptionsspektren (λ_{Ex} = 387 nm, P = 200 nJ) einer CoMoCat-(Mix)/Dec-Fl-Suspension in THF im Vis (links) und NIR (rechts).*

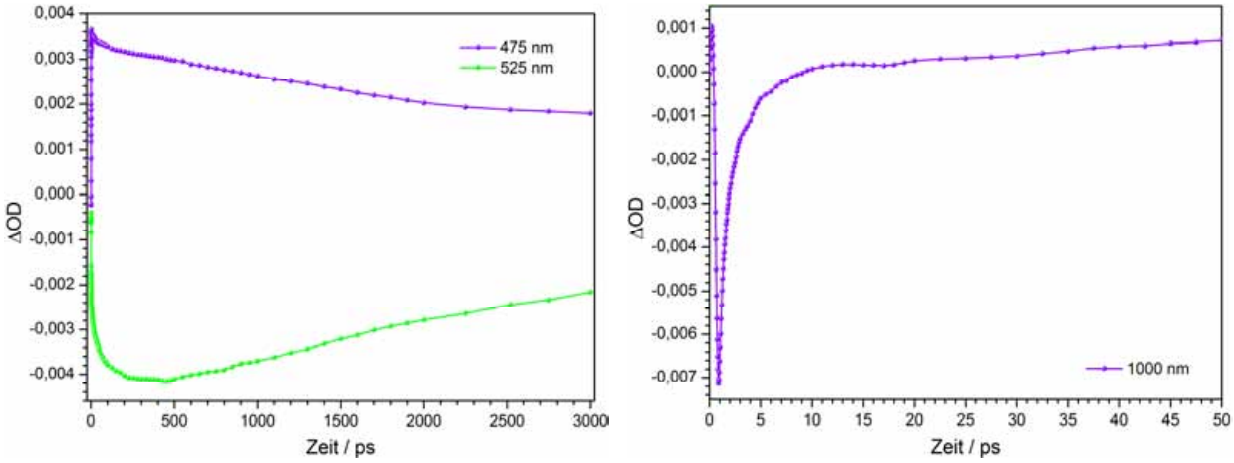


Abb. 7.4-22: *Kinetiken der fs transiente Absorptionsspektren (λ_{Ex} = 387 nm, P = 200 nJ) einer CoMoCat-(Mix)/Dec-Fl-Suspension in THF im Vis (links) und NIR (rechts).*

In **Abb. 7.4-21** sind die differentiellen fs Transeinten Absorptionsspektren der CoMoCat-(Mix)/Dec-Fl-Suspension in THF dargestellt. **Abb. 7.4-22** zeigt die zugehörigen Zeitprofile ausgewählter Signaturen, während **Tab. 7.4-14** die durch multiexponentielle Fits bestimmten Abklingzeiten enthält.

Das fs transiente Absorptionsspektrum der CoMoCat-(Mix)/Dec-Fl-Suspension in THF im Vis-Bereich zeigt analog zu dem Referenzsystem Dec-Fl in THF das Flavin-charakteristische Grundzustands-Ausbleichen zwischen 500 und 630 nm mit einem Minimum bei 525 nm sowie die Ausbildung des Maximums bei 475 nm, welches dem Singulett-Singulett-Übergang ($S_1 \rightarrow S_n$) zugeordnet wird.[174] Die Dynamiken der beiden Signale bei 475 nm und 525 nm weisen wie zu erwarten war ein multiexponentielles Abklingverhalten auf.

λ / nm	λ_{Ex} / nm	τ(1) / ps	τ(2) / ps	τ(3) / ps	τ(4) / ps	χ^2
475	387	---	0,73	---	6567	0,94
525	387	0,46	1,62	46,7	6683	0,97
1000	387	0,47	2,09	43,8	---	0,97

Tab. 7.4-14 *Abklingzeiten der Zeitprofile der fs TA-Messung (λ_{Ex} = 387 nm, P = 200 nJ) einer CoMoCat-(Mix)/Dec-Fl-Suspension in THF.*

So beinhaltet die Dynamik des Transienten des $S_1 \rightarrow S_n$ Überganges eine kurze Zeitkomponente mit 0,73 ps für die Schwingungsrelaxation als auch der Reorganisation der Solvathülle wie auch eine sehr langlebige Kinetik von 6567 ps. Diese ist ähnlich der gemessenen Fluoreszenzlebenszeit jedoch um ca. 0,5 ns kürzer, was durch das Vorhandensein von Flavin-Monomeren erklärt werden kann. Wird hingegen die Dynamik bei 525 nm mit den Werten der Referenz verglichen, so fällt auf, dass diese sich zum Teil stark unterscheiden. Analog dem Transienten bei 475 nm beinhaltet die Kinetik eine kurze Zeitkomponente mit 0,46 ps für die Schwingungsrelaxation sowie der Reorganisation der Solvathülle des angeregten Zustands und eine sehr langlebige Kinetik mit 6683 ps. Des Weiteren treten neue Zeitkomponenten in der Kinetik dieser Probe mit 1,62 sowie 46,7 ps auf, welche in der Referenz nicht ersichtlich werden.

In der NIR-Region tritt hingegen keine Signatur des Decyl-Flavin-Aggregats auf. Nur die CoMoCat-typische Ausbildung eines Minimums wird bei 1000 nm beobachtet, das dem S_{11}-Exziton der (6,5)-Röhre zugehörig ist. Das Abklingverhalten dieser Signatur wurde mittels eines triexponentiellen Fits ausgewertet. Die erhaltenen Abklingzeiten sind nahezu identisch mit den ermittelten Zeitkonstanten der Decyl-Flavin Signatur bei 525 nm. Analog der Signatur bei 525 nm kann die sehr kurze Zeitkomponente von 0,47 ps der Reorganisation der Solvathülle zugeordnet werden. Die beiden Zeitkomponenten von 1,85 ps und 45,3 ps, welche ebenfalls nicht in den Kinetiken der Referenzen auftreten, sondern ausschließlich im CoMoCat/De-Fl-Hybridsystem, müssen einem neugebildeten Zustand zugeschrieben werden. Die Neubesetzung dieses Zustandes erfolgt innerhalb von 1,85 ps ± 0,2 ps und unterliegt anschließend einer Deaktivierung innerhalb 45,3 ps ± 1,5 ps. Aufgrund der Ausbildung dieses neuen Zustands binnen 1,85 ps ± 0,2 ps kann davon ausgegangen werden, dass dieser auf einem photoinduzierten Elektronentransfer aus einem „heißen“ angeregten Zustand des Decyl-Flavins [188]-[190] zu den CoMoCat-Nanoröhren basiert. Die Geschwindigkeitskonstante für die Ladungstrennung (k_{CS}) beträgt 5,40 x 10^{11} s^{-1} und die der Ladungsrekombination (k_{CR}), ergibt sich zu 2,20 x 10^{10} s^{-1}, welche innerhalb 45,3 ps ± 1,5 ps erfolgt. Für ein ähnliches nanoskaliertes Donor-Akzeptor-System, welches ebenfalls ein Flavin-Derivat jedoch in Verbindung mit einem Fulleren beinhaltete, sind analoge Geschwindigkeitskonstanten für die Ladungstrennung und Rekombination bestimmt worden.[174]

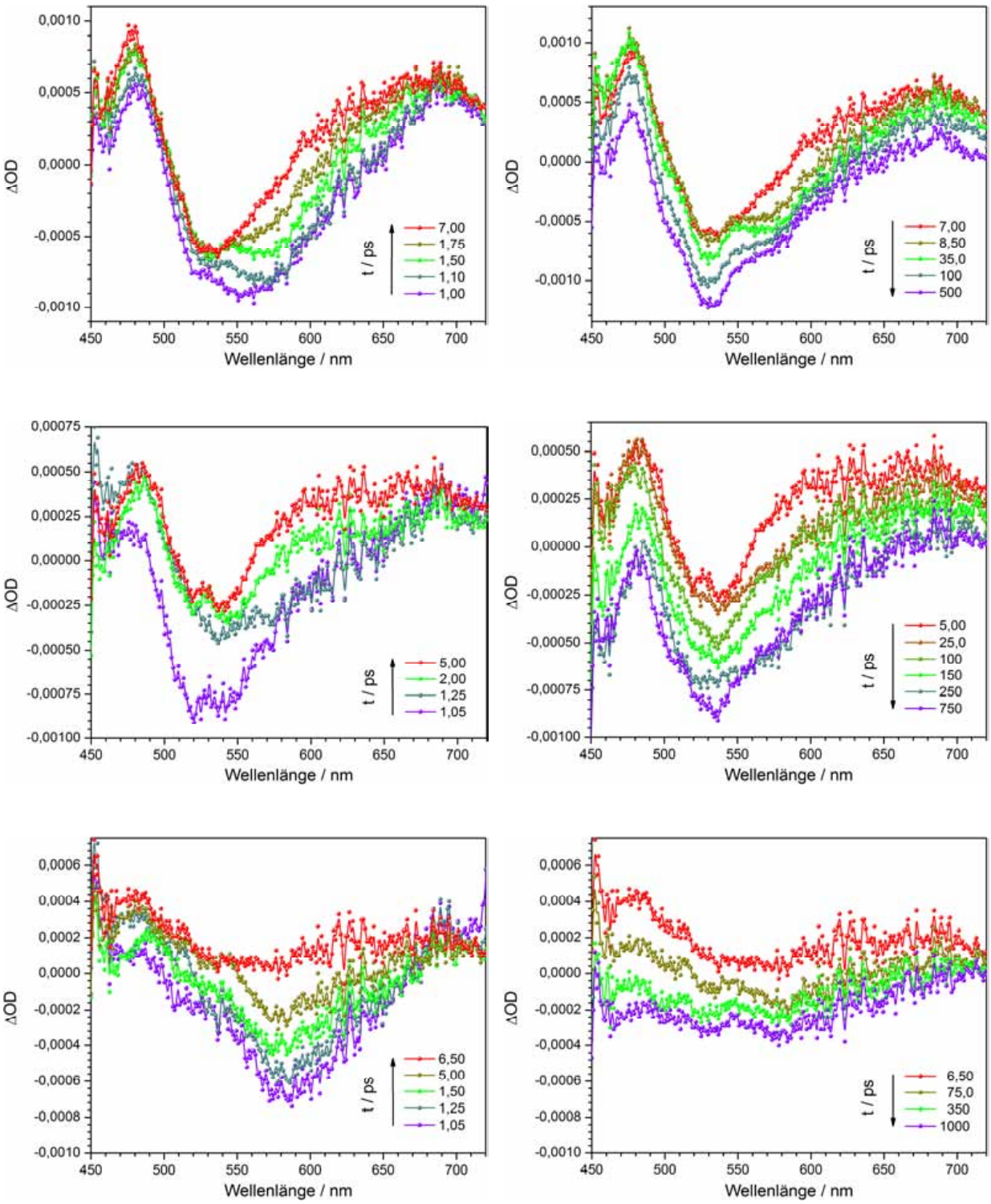


Abb. 7.4-23: *fs transiente Absorptionsspektren (λ_{Ex} = 387 nm, P = 200 nJ) im Vis zu verschiedenen Zeiten der Suspensionen: CoMoCat-(6,5)/ Dec-Fl in THF (oben), CoMoCat-(Mix)/Dec-Fl in DMF (Mitte) und CoMoCat-(6,5)/Dec-Fl in DMF (unten).*

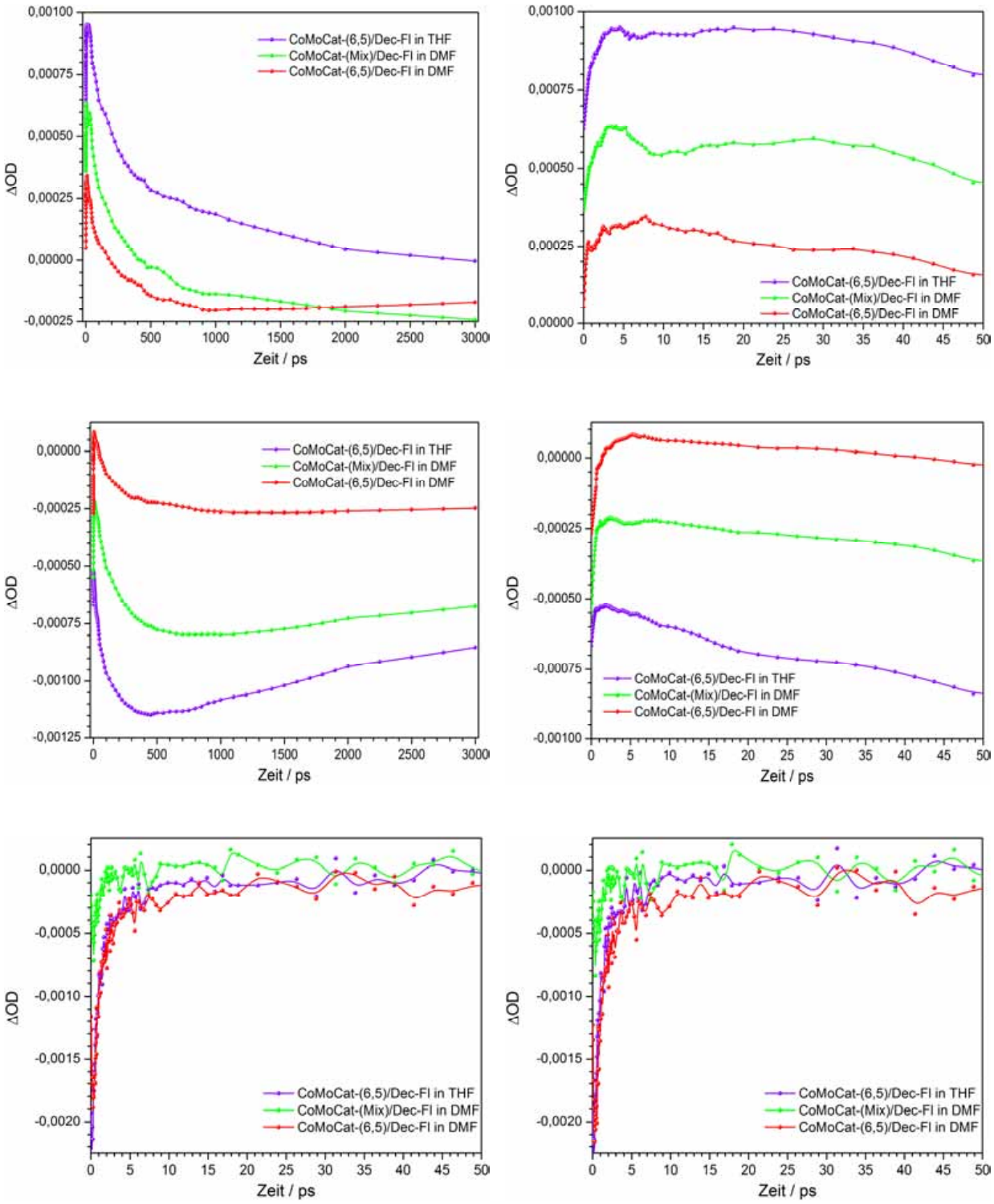


Abb. 7.4-24: *Vergleich der Kinetiken der fs TA-Messung (λ_{Ex} = 387 nm, P = 200 nJ) der Suspensionen: CoMoCat-(Mix)/Dec-Fl in DMF, CoMoCat-(6,5)/ Dec-Fl in THF und CoMoCat-(6,5)/Dec-Fl in DMF bei verschiedenen Wellenlängen und Zeiten: 480 nm (oben), 530 nm (Mitte) und 995 nm (unten links) bzw. 1015 nm (unten rechts).*

In **Abb. 7.4-24** sind die differentiellen fs transeinte Absorptionsspektren für den sichtbaren Spektralbereich der drei anderen CoMoCat/Dec-Fl-Suspension dargestellt. Des Weiteren sind in **Abb. 7.4-24** die zugehörigen Zeitprofile ausgewählter Signaturen abgebildet und in **Abb. 9.3-42** im spektroskopischen Anhang die differentiellen fs Transeinten Absorptionsspektren für den NIR-Bereich aufgezeigt. Ergänzend dazu sind in **Tab. 7.4-15** die erhaltenen Zeitkonstanten aufgelistet.

Bei dem Vergleich der fs-TA Spektren und der zugehörigen Zeitprofile der CoMoCat-(Mix)/Dec-Fl-Suspension in THF mit den entsprechenden Spektren der drei anderen CoMoCat/Dec-Fl-Suspensionen werden zum Teil deutliche Veränderungen in den Spektren und insbesondere in den Dynamiken ersichtlich. So zeigen die fs-TA Spektren zu Beginn der Messung zwischen 500 und 630 nm ein für das Flavin charakteristische Grundzustands-Ausbleichen. Aufgrund einer Aufspaltung des Minimums in zwei Banden ist die spektrale Signatur viel breiter. Des Weiteren wird die Ausbildung eines Maximums bei 480 nm beobachtet, welches ebenfalls dem Singulett-Singulett-Übergang ($S_1 \rightarrow S_n$) zugeordnet werden kann.[174] In der NIR-Region erfolgt nur die CoMoCat-typische Ausbildung eines Minimums bei ca. 1000 nm, das dem S_{11}-Exziton der (6,5)-Röhre zugehörig ist. Dennoch wird bei 1130 nm eine neue Absorption ersichtlich, welche einem Triplettzustand der SWCNT zugeordnet werden kann.[191],[192] Eine Signatur des Decyl-Flavin-Aggregats ist nicht erkennbar.

Die Analyse der Zeitprofile mittels multiexponentiellen Fits zeigt deutliche Unterschiede in den Dynamiken der drei anderen CoMoCat/Dec-Fl-Suspension im Vergleich zu der CoMoCat-(Mix)/Dec-Fl-Suspension in THF. Eine sehr kurze Zeitkomponente mit < 1 ps haben alle CoMoCat/Dec-Fl-Suspensionen gemeinsam, die auch hier sowohl der Reorganisation der Solvathülle als auch der Bildung eines „heißen“ angeregten Zustandes des Flavin-Derivates zugeordnet werden kann.[188]-[190] Zum Teil Lösungsmittelbedingt weichen jedoch die anderen Zeiten erheblich voneinander ab. So werden für die drei CoMoCat/Dec-Fl-Suspensionen drei weitere Zeitkomponenten erhalten. Neben einer Zeitkonstante von ca. 3 ps tritt eine längere Zeitkonstante auf, welche stark von Lösungsmittel zu Lösungsmittel variiert. Für die THF-Suspension ergibt sich eine längerlebige Abklingdynamik von 200 ps. Hingegen beträgt diese Zeitkomponente für die DMF-Suspensionen ca. 335 ps ± 10 ps. Des Weiteren wird eine nicht exakt bestimmbare sehr lange Abklingdynamik mit über 7500 ps beobachtet, die mit dem verwendeten Setup nicht erfasst werden kann (siehe **Tab. 7.4-15**).

Anhand der erhaltenen Abklingdynamiken sowie den beobachteten Signaturen und zuzüglich der Informationen aus den stationären Messungen kann ein Elektronentransfer für diese drei CoMoCat/Dec-Fl-Suspensionen ausgeschlossen werden.

Suspension	λ / nm	λ_{Ex} / nm	τ(1) / ps	τ(2) / ps	τ(3) / ps	τ(4) / ps [4]	χ^2
CoMoCat-(6,5)/ Dec-Fl in THF	480	387	---	0,89	199	**X**	0,95
	530	387	0,33	3,23	202	**X**	0,96
	995	387	0,75	3,17	209	---	0,98
	1015	387	0,76	3,26	211	---	0,98
CoMoCat-(Mix)/ Dec-Fl in DMF	480	387	---	0,87	158	**X**	0,94
	530	387	0,34	2,81	156	---	0,95
	995	387	0,72	2,78	346	---	0,97
	1015	387	0,68	2,82	344	---	0,96
CoMoCat-(6,5)/ Dec-Fl in DMF	480	387	0,19	2,95	393	**X**	0,96
	530	387	0,39	2,03	313	**X**	0,95
	995	387	0,78	1,85	329	---	0,97
	1015	387	0,72	1,95	325	---	0,98

Tab. 7.4-15 *Abklingzeiten der Zeitprofile der fs TA-Messung (λ_{Ex} = 387 nm, P = 200 nJ) der CoMoCat/Dec-Fl-Suspensionen in THF und DMF im Vis und NIR.*

Schlussfolgernd daraus könnte für die drei anderen CoMoCat/Dec-Fl-Hybridsysteme ein photoinduzierter Energietransfer als Deaktivierungsprozess der angeregten Zustände vorliegen. Die geringe elektronische Kopplung innerhalb des Hybrides sowie die daraus resultierenden geringen spektralen Unterschiede und das deutliche Vorhandensein der NIR-Emission der CoMoCat-SWCNT legen diesen Schluss nahe. Unterstützt wird diese Annahme durch die Ausbildung einer neuen Absorption bei 1130 nm in den fs transiente Absorptionsspektren, welche dem Triplettzustand der CoMoCat-Röhren zugeordnet werden kann.[191],[192] Dieser photoinduzierte Energietransfer erfolgt demnach aus einem „heißen“ angeregten Zustand des Decyl-Flavin auf die Kohlenstoffnanoröhren binnen 3 ps ± 0,2 ps mit einer Geschwindigkeitskonstante für die Energieübertragung (k_{ET}) von 3,30 x 10^{11} s^{-1}.[188]-[190] Das zuvor ausgebildete S_{11}-Exziton der CoMoCat wird dabei ausgelöscht. Die Zeitkomponenten im sichtbaren Spektralbereich mit 200 ps ± 2 ps für die CoMoCat-(6,5)/Dec-Fl-Suspension in THF und 157 ps ±1 ps für die DMF-Suspensionen kann dem Intersystem Crossing für das Decyl-Flavins mit einer Geschwindigkeitskonstante (k_{ISC}) von 5,0 x 10^9 s^{-1} bzw. 6,7 x 10^9 s^{-1} zu geschrieben werden.

[4] Aufgrund der technischen Grenzen dieses verwendeten Messaufbaus kann an Hand der erhaltenen Daten die langlebige Komponente der Kinetiken nicht genau bestimmt werden.

Hingegen entsprechen die Zeitkonstanten mit 210 ps ± 1ps für die CoMoCat-(6,5)/Dec-Fl-Suspension in THF und 345 ps für die DMF-Suspensionen dem Abklingverhalten des gebildeten Nanoröhren-Triplettzustandes. Diese Werte stimmen auch gut mit dem in der Literatur angegebenen Wert überein.[191],[192] Verifiziert werden kann dies ebenfalls anhand der Deaktivierung des Singulett-Singulett-Übergang ($S_1 \rightarrow S_n$) und der Ausbildung eines langlebigen Triplett Zustandes mit ähnlichen Zeiten wie sie für die anderen Dynamiken auch erhalten worden sind. Aufgrund der intermolekularen Überlappungen der π-Molekülorbitale des Flavin-Derivates mit dem erweiterten π-System der CoMoCat-SWCNT und die daraus resultierenden kurzreichweitigen Wechselwirkungen kann ein Dexter-Anregungsenergietransfer angenommen werden.

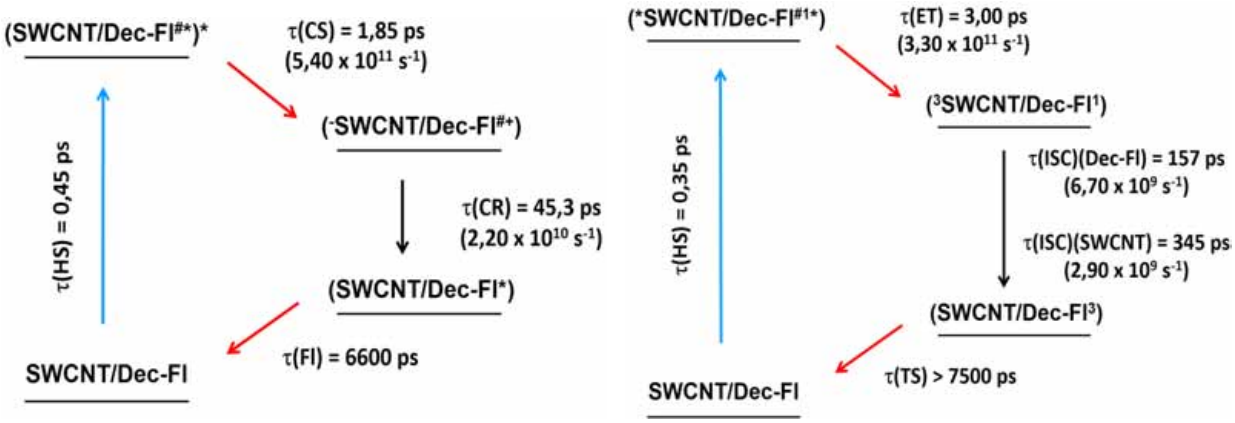


Abb. 7.4-25: *Schematische Energiediagramme für das Nanohybridsystem CoMoCat-(Mix)/Dec-Fl in THF (links) und die drei anderen CoMoCat/Dec-Fl-Hybridsysteme (rechts).*

Zusammenfassend ist zu sagen, dass sich für das CoMoCat-(Mix)/Dec-Fl-Hybridsystem in THF die stärkste elektronische Wechselwirkung ergibt. Diese Wechselwirkung basiert auf einem photoinduzierten oxidativen Elektrontransfers, wobei das Decyl-Flavin als Elektronendonor interagiert und die CoMoCat-SWCNT entsprechende als Elektronenakzeptor wirken. Hingegen wurde für die Hybridsysteme CoMoCat-(6,5)/Dec-Fl in THF, CoMoCat-(Mix)/Dec-Fl in DMF und CoMoCat-(6,5)/Dec-Fl in DMF lediglich eine schwächere elektronische Wechselwirkung nachgewiesen. Diese spiegelt sich in einem photoinduzierten Dexter-Anregungsenergietransfer wieder in dem erneut das Flavin-Derivat der Donor ist und die Nanoröhren als Akzeptor fungieren. In **Abb. 7.4-25** ist ein schematisches Energiediagramm für den Elektronentransfer im CoMoCat-(Mix)/Dec-Fl-Hybridsystem in THF (**links**) und den Dexter-Anregungsenergietransfer (**rechts**) für die drei anderen CoMoCat/Dec-Fl-Hybridsystemen dargestellt.

7.4.2.4 Spektroelektrochemie

Mit Hilfe der Spektroelektrochemie soll letztendlich in dem Nanohybridsystem CoMoCat-(Mix)/ Dec-Fl in THF der Elektrontransfermechanismus vom Decyl-Flavin als Elektrondonor zu den CoMoCat-Nanoröhren als Elektronakzeptor über die Änderung der Absorbanzen der Verbindungen überprüft und bestätigt werden.

7.4.2.4.1 UV/Vis-NIR-Absorption-Spektroelektrochemie

In **Abb. 7.4-26** sind die differentiellen Spektren der UV/Vis-NIR-Absorption-Spektroelektrochemie-Messung über 4 Zyklen zwischen +1,0 und -1,0 V vs. Ag-Draht sowohl als 3D Darstellung wie auch als 2D Projektion dargestellt. Des Weiteren sind in **Abb. 7.4-28** die differentiellen Spektren eines Zyklus zwischen +1,0 und -1,0 V vs. Ag-Draht mit Vergrößerung des Vis-Bereiches (**links**) und der NIR-Region (**rechts**) abgebildet. Die Auflistung der erhaltenen Absorptionsmaxima bei 0,0 V, -1,0 V und +1,0 V vs. Ag-Draht sind in **Tab. 7.4-16** ersichtlich.

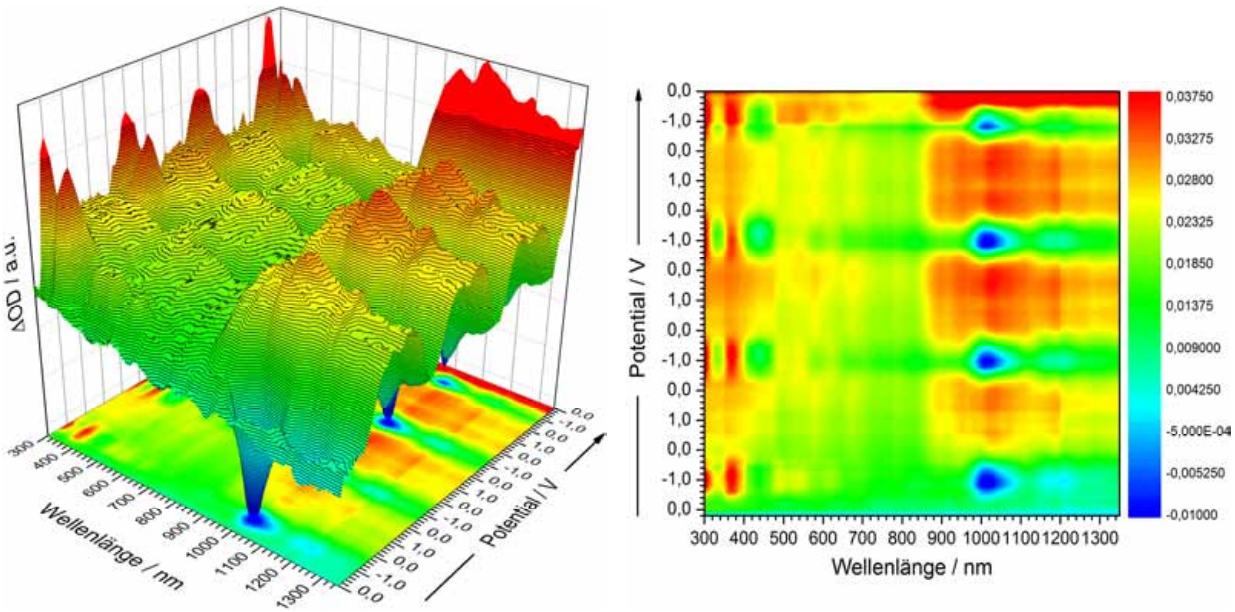


Abb. 7.4-26: *3D Darstellungen (links) und 2D Projektionen (rechts) der UV/Vis-NIR-Absorption-Spektroelektrochemie-Messung des Systems CoMoCat-(Mix)/Dec-Fl in THF mit $N(tBu)_4PF_6$ (0,05 M) über 4 Zyklen zwischen +1,0 und -1,0 V vs. Ag-Draht.*

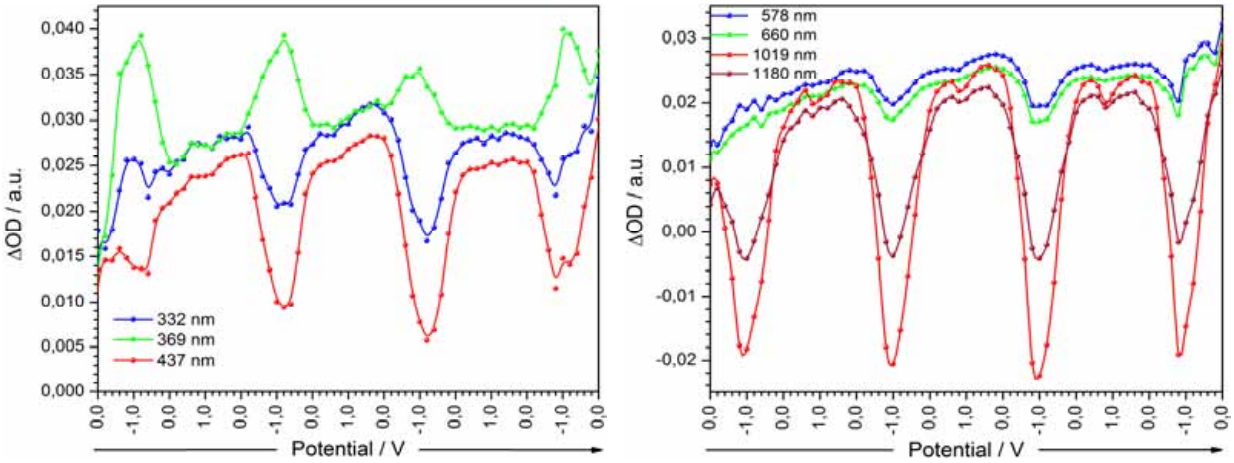


Abb. 7.4-27: *Potentialabhängigkeit von Absorptionsbanden über 4 Zyklen zwischen +1,0 und -1,0 V vs. Ag-Draht im Vis- (links) und NIR-Bereich (rechts).*

Aus diesen Abbildungen werden sehr gut die Änderungen der Absorbanzen gegenüber dem angelegten Potential ersichtlich. Diese Änderungen weisen bereits nach dem zweiten Redoxzyklus ein relativ reversibles Verhalten auf. Des Weiteren bilden sich für die CoMoCat-(Mix)/ Dec-Fl-Suspension in THF unter oxidativen Bedingungen von +0,4 V vs. Ag-Draht in der NIR-Region Absorptionsmaxima aus, die zweifelsfrei den optischen S_{11}-Übergängen der CoMoCat-SWCNT zugeordnet werden können. Dies ist jedoch erneut ein abweichendes Verhalten des CoMoCat-(Mix)/Dec-Fl-Systems in THF gegenüber den erhaltenen Ergebnissen für das Referenzsystems CoMoCat-(Mix) in THF. In diesem treten die Absorptionsmaxima nur bei einem angelegten Potential von 0,0 V vs. Ag-Draht auf. Verringerungen der Absorbanzen werden jedoch bei angelegten Potentialen aufgrund der Verschiebung des Fermi-Niveaus ersichtlich.

Potential	Absorptionsextrema / nm						
	Dec-Fl			CoMoCat-(Mix)			
0,0 V	410	433	458	580	662	1017	1175
+ 0,4 V	410	434	457	580	662	1005	1170
- 1,0 V	415	435	460	582	673	1020	1183

Tab. 7.4-16 *Absorptionsmaxima bei unterschiedlich angelegten Potentialen.*

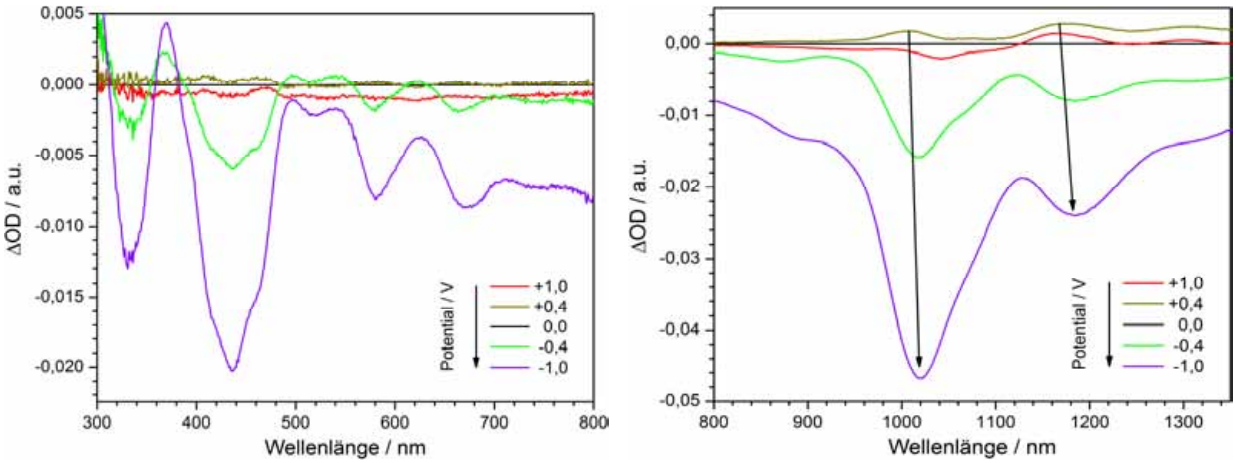


Abb. 7.4-28: *Differentielle Spektren der UV/Vis-NIR-Absorption-Spektroelektrochemie-Messung des Systems CoMoCat-(Mix)/Dec-Fl in THF mit $N(tBu)_4PF_6$ (0,05 M) über einen Zyklus zwischen +1,0 und -1,0 V vs. Ag-Draht mit Vergrößerung des Vis-Bereiches (links) und NIR (rechts).*

Neben den offensichtlichen Änderungen der Absorbanzen der CoMoCat-Röhren treten zudem potentialabhängige Verschiebungen der Absorptionsmaxima auf, die in Tabelle **Tab. 7.4-16** aufgelistet sind und auch in den differentiellen Spektren eines Redoxzykluses in **Abb. 7.4-28** zu beobachten sind. So ergibt sich bei dem angelegten Potential von +0,4 V vs. Ag-Draht für die Absorptionsmaxima der CoMoCat-SWCNT eine hypsochrome Verschiebung von 12 nm gegenüber denen bei 0,0 V. Unter stärkeren oxidativen Bedingungen wie auch unter reduktiven Bedingungen tritt eine bathochrome Verschiebung von 3 nm auf. Diese Verschiebungen stehen im guten Einklang mit den gewonnen Erkenntnissen aus den vorherigen Messungen, dass die Kohlenstoffnanoröhren in dem Nanohybridsystem CoMoCat-(Mix)/Dec-Fl in THF sehr leicht durch die Gegenwart des Decyl-Flavins reduziert werden. Die optischen Übergänge der Röhren werden bei Anlegen einer Gegenspannung von +0,4 V wieder für eine elektronische Anregung zugänglich, wodurch die CoMoCat-typischen Absorptionsmaxima wieder hervortreten und zudem hypsochrom verschoben werden. Dagegen werden Absorptionsminima in Verbindung mit bathochromen Verschiebungen für alle anderweitig angelegten Potentiale beobachtet. Dieses Gegenpotential von +0,4 V entspricht gut dem ersten Oxidationspotential des Decyl-Flavins in THF, welches durch elektrochemische Messungen mit +0,3 V bestimmt worden ist. Dies bestätigt damit den beobachteten oxidativen photoinduzierten Elektronentransfer in der fs transiente Absorptionsmessung.

7.5 Das Nanohybridsystem: CoMoCat/Tetra-Propyl-Porphycen

Seit ihrer ersten Synthese im Jahre 1986 von *Vogel* und seinen Mitarbeitern sind die Porphycene als Modellsystem für neuartige Porphyrinoide in den Fokus der Wissenschaften gerückt.[193] Aufgrund ihrer oft schlechten Löslichkeit und mäßigen Syntheseausbeuten liegt das Hauptaugenmerk der Forschung auf 2,7,12,17-tetrasubstituierten Porphycenen mit dem 2,7,12,17-Tetra-*n*-Propylporphycene als eines der am häufigsten untersuchten Porphycen Derivate.[194] Der Grund für das Interesse an diesen Verbindungen liegt in ihren starken Absorptionsvermögeren im roten Bereich des sichtbaren Spektralbereiches, wodurch sie zu vielversprechenden Materialien für biomedizinische und photochemische Anwendungen werden.[195],[196]

In diesem Sinne wurde 1995 durch Kimel *et al.* in der photodynamischen Therapie eine Reihe von funktionalisierten Porphycenen erfolgreich eingesetzt.[197] Aber auch umfangreiche Forschungen auf den Gebieten der Charakterisierung der photophysikalischen und elektrochemischen Eigenschaften anhand einer Vielzahl von Porphycen Derivaten [198]-[201] sowie Untersuchungen in Bezug auf das Anwendungspotential der Porphycene im Bereich der Katalyse, Proteinmimik und Materialchemie wurden durchgeführt.[202]-[205]

Porphycene verfügen über strukturelle und spektroskopische Ähnlichkeiten mit anderen Pyrrol-basierenden Makrozyklen wie den Porphyrinen und Phthalocyaninen, haben jedoch noch nicht in dieser Breite den Zugang in diversen Anwendungen gefunden. So werden die Porphyrine und Phthalocyanine schon seit längerer Zeit in verschiedensten elektronischen sowie optischen Anwendungen als photoaktive Einheiten eingesetzt. Beispielsweise werden funktionalisierte Porphyrine / Phthalocyanine auch in Verbindung mit Kohlenstoffallotropen in Farbstoff-Solarzellen und in Schichtsystemen nanostrukturierter Porphyrin-Fulleren-Elektroden verwendet.[206]-[209]

Anlehnend an die Arbeiten, der Kombination von Kohlenstoffallotropen mit Pyrrol-basierenden Makrozyklen, beschäftigt sich dieses Unterkapitel mit der Charakterisierung eines neuartigen SWCNT/Porphycen-Hybridsystems, in dem die optischen und elektronische Eigenschaften eines Porphycen Derivates mit denen von CoMoCat-Nanoröhren kombinieren worden sind.

7.5.1 Die Porphycen Derivate: Tetra-Propyl-Porphycen (TPrPc), Tetra-Phenyl-Porphycen (TPPc) und Tetra-*tert*-Butyl-Phenyl-Porphycen (TtBPPc)

Die Porphycene sind eines der vier $C_{20}H_{14}N_4$ Isomere des Porphyrins, neben den Corrphycen, Hemiporphycen und Isoporphycen, deren erste erfolgreiche Synthese 1986 durch Vogel *et al.* gelang.[193],[210] Neben den geläufigen Trivialnamen werden die Porphycene nach der IUPAC Nomenklatur als [18]Porphyrin-(2.0.2.0) bezeichnet.[210]

Die Originalsynthese durch Vogel *et al.* erfolgte über eine reduktive McMurry-Kupplung des 5,5'-Diformyl-2,2'-bipyrrols in Gegenwart von Titantetrachlorid ($TiCl_4$) und Zn / Cu in THF mit einer Ausbeute von 2-3 %.[210] Mit Hilfe dieser Synthesevorschrift konnten anfänglich 2,7,12,17-Tetra-*n*-Propylporphycene (**TPrPc**) und 2,7,12,17-Tetra-Phenylporphycene (**TPPc**) hergestellt werden, die am häufigsten untersuchten Porphycen Derivate.[194]

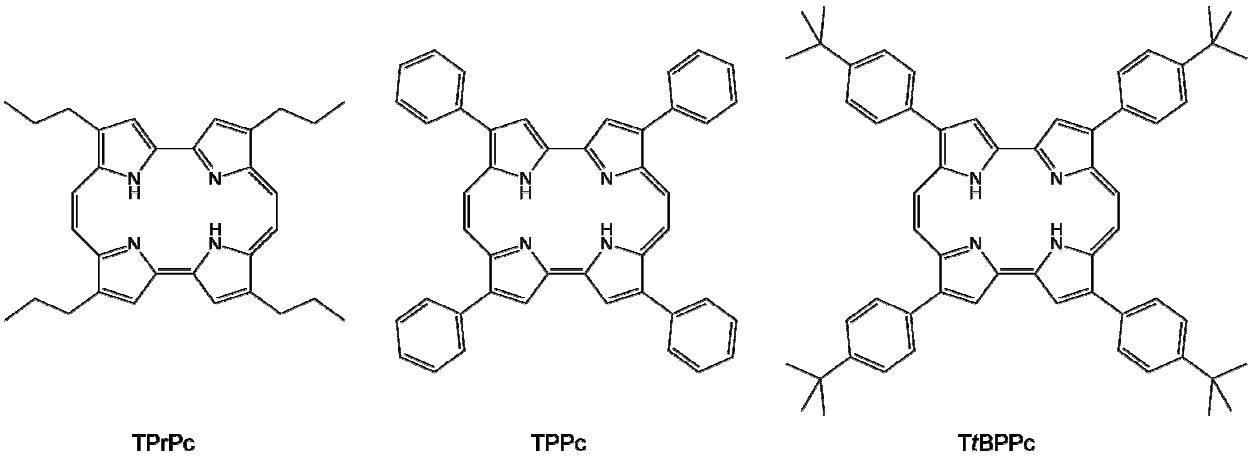


Abb. 7.5-1: *Schematische Darstellung der chemischen Strukturen des Porphycen Derivate: Tetra-Propyl-Porphycen (TPrPc), Tetra-Phenyl-Porphycen (TPPc) und Tetra-tert-Butyl-Phenyl-Porphycen (TtBPPc).*

Wolfgang Brenner aus dem Arbeitskreis *Jux* in Erlangen modifizierte diese Synthesevorschrift dahingehend, dass er nicht nur die Bildung des Iodopyrrols mit Hilfe von DBU und die anschließende Iodierung mittels Iodmonochlorid verbesserte, sondern auch die Anzahl an notwendigen zwischen Synthesezwischenstufen von 7 auf 5 reduzierte, wodurch eine Erhöhung der Produktausbeute auf bis zu 30 % erreicht werden kann.[113] Auf diese Weise konnten neben den bekannten **TPrPc** und **TPPc** auch das neue Porphycen Derivat Tetra-*tert*-Butyl-Phenyl-Porphycen (**TtBPPc**) synthetisiert werden (siehe **Abb. 7.5-1**). Im Nachfolgenden werden diese drei Porphycene spektroskopisch, elektrochemisch und spektroelektrochemisch charakterisiert.

7.5.1.1 Stationäre Spektroskopie

7.5.1.1.1 UV/Vis-NIR-Absorptionsspektroskopie

Aufgrund der Zugehörigkeit der Porphycene zu den Pyrrol-basierenden planaren Heteromakrozyklen weisen sie auch die typischen Absorptionseigenschaften dieser Systeme auf, welche sich aus der Aromatizität des ausgedehnten, konjugierten π-Elektronensystem der vier Pyrrolringe ergeben. So zeigt das UV/Vis Spektrum (siehe **Abb. 7.5-2, links**) des Tetra-*n*-Propyl-Porphycens (**TPrPc**) im Nahen UV-Bereich zwischen 370 und 380 nm zwei nahezu entartete Übergänge auf, welche als B- oder Soret-Absorptionsbanden bezeichnet werden.[210] Im Gegensatz zu den Porphyrinen ist diese Bande aufgrund der herabgesetzten Symmetrie der Porphycene in zwei Soret-Absorptionsbanden aufgespalten. Des Weiteren werden in der niederenergetischen Region drei relativ intensive Q-Banden bei 560 nm, 600 nm und 633 nm ersichtlich. Die Q-Banden beschreiben die S_0-S_1-Übergänge, wohingegen es sich bei den B- oder Soret-Banden um S_0-S_2 Übergänge handelt.[210]

Starke Veränderungen in der Lage, Intensität und Anzahl der auftretenden Absorptionsbanden werden durch Substitutionen am aromatischen Ring oder die Einbindung eines Metallions in den Tetra-Pyrrolring sowie Änderungen der Lösungsmittelpolarität erhalten. So bewirken elektronenschiebende Substituenten eine bathochrome Verschiebung der Absorptionsmaxima, elektronenziehende Substituenten eine hypsochrome Verschiebung.

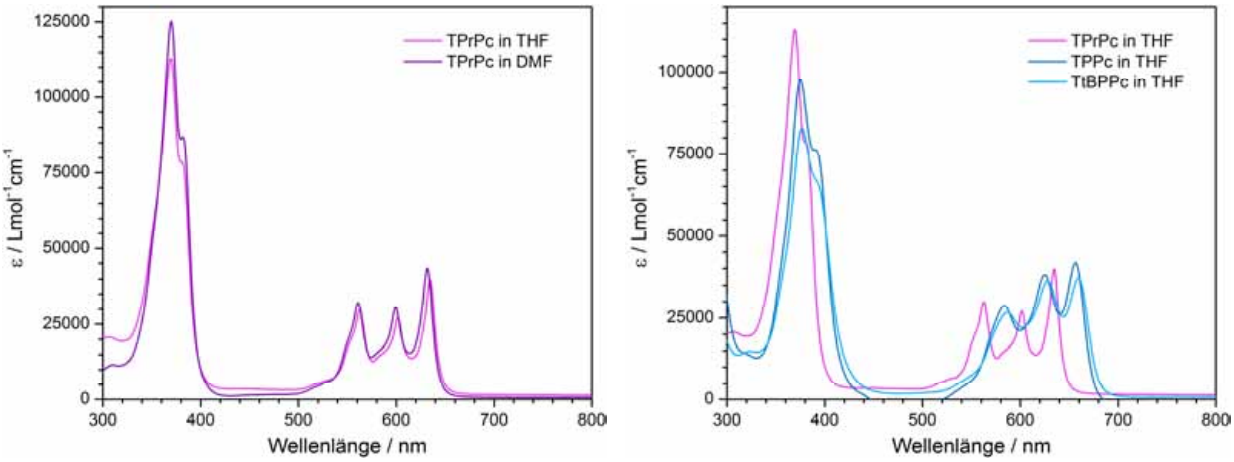


Abb. 7.5-2: *UV/Vis-Absorptionsspektren von TPrPc in THF und DMF (links) und TPrPc, TPPc und TtBPPc in THF (rechts) bei RT.*

Porphycen	LM	T / K	Absorptionsbandenmaxima / nm				
TPrPc	THF	293	369	380	563	602	635
TPrPc	MeTHF	77	373	385	560	599	631
TPPc	THF	293	375	390	584	625	656
TPPc	MeTHF	77	380	394	587	628	659
TtBPPc	THF	293	377	392	587	628	660
TtBPPc	MeTHF	77	---	403	590	630	661

Tab. 7.5-1 *Absorptionsmaxima der Porphycen Lösungen bei RT und 77 K.*

Dementsprechend tritt eine bathochrome Verschiebung von bis zu 30 nm bei der Substitution der *n*-Propyl-Gruppen in den 2,7,12,17-Positionen des TPrPc durch Phenyl-Gruppen auf (siehe **Abb. 7.5-2, rechts**). Eine weitere bathochrome Verschiebung von 5 nm wird beobachtet, wenn die H-Atome der Phenyl-Gruppen in den *para*-Positionen durch *tert*-Butyl-Gruppen substituiert werden (siehe **T*t*BPPc**). Durch die Abkühlung des Systems auf 77 K mittels flüssigen Stickstoff erfolgt eine Umwandlung der Lösung in ein Glas. Damit werden die Wahrscheinlichkeiten für die Besetzung angeregter Rotations- und Schwingungszustände des Moleküls extrem verringert. Als Resultat dessen treten sowohl Verschiebungen der Absorptionsmaxima sowie Verringerungen der Halbwertsbreiten der Absorptionsbanden auf (siehe **Tab. 7.5-1** und **Abb. 7.5-3, links**). Aufgrund der Größe des aufgespannten π-Systems des Tetra-Pyrrolrings neigen die porphyrinoide Makrozyklen in polaren Lösungsmitteln stark zur Ausbildung von Aggregaten, was zum Teil anhand von Bandenverbreiterungen ersichtlich wird (siehe **Abb. 7.5-3 rechts)**.

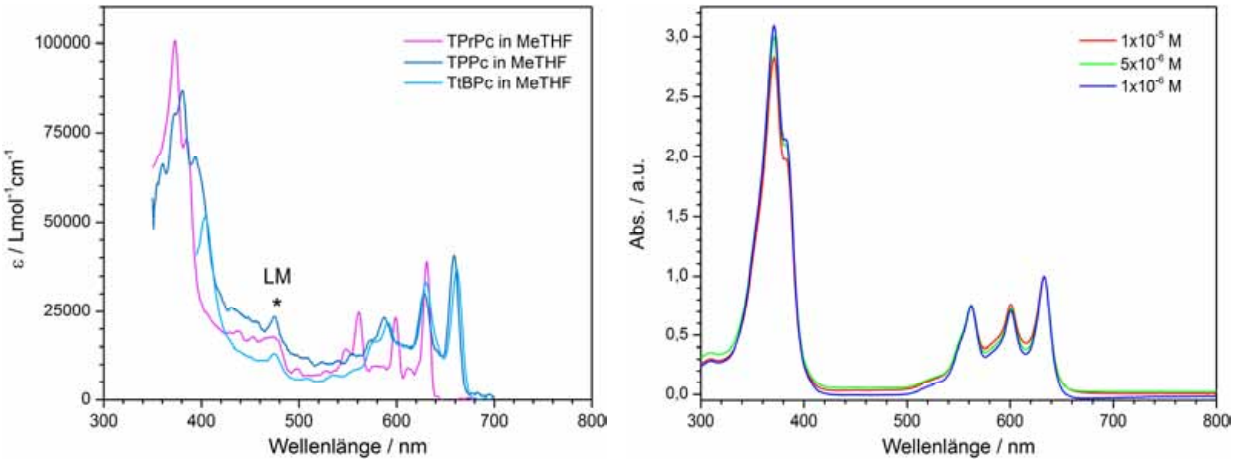


Abb. 7.5-3: *UV/Vis-Absorptionsspektren der Porphycene in Methyl-THF bei 77 K (links) und normierte UV/Vis-Absorptionsspektren von TPrPc in CH_2Cl_2 mit unterschiedlichen Konzentrationen (rechts).*

7.5.1.1.2 Emissionsspektroskopie

Neben den typischen Absorptionseigenschaften porphyrinoider Makrozyklen ergeben sich auch spezifische Emissionscharakteristika.

Das Emissionsspektrum in **Abb. 7.5-4** (**links**) von TPrPc in THF zeigt ein Emissionshauptmaximum bei 638 nm und zwei weitere kleinere Maxima bei 604 nm und 693 nm. Diese Signatur entspricht nicht dem zu erwartenden Emissionsprofil eines Porphyrins, welches in der Regel zwei Emissionsbanden aufweist, wobei die erste der beiden Banden die höchste Intensität besitzt. Es spiegelt womöglich die Emission eines gebildeten Aggregates wider. Hingegen besitzen sowohl das TPPc als auch das TtBPPc eine Porphyrin-typische Emissionssignatur, deren Emissionsmaxima analog der Absorption um 30 nm beziehungsweise 35 nm gegenüber TPrPc bathochrom verschoben sind (siehe **Abb. 9.3-43** im spektroskopischen Anhang). Auch bezüglich der Stokes-Verschiebung treten Unterschiede zwischen den Porphycen Derivaten auf. Für das TPrPc ergibt sich mit 74 cm^{-1} eine sehr geringe Verschiebung verglichen mit 184 cm^{-1} für TPPc und TtBPPc. Die größten Unterschiede können jedoch für die Quantenausbeuten beobachtet werden. Mit 38 % besitzt das TPrPc die höchste Quantenausbeute der drei untersuchten Porphycene, gefolgt vom TPPc mit 14 % und dem T*t*BPPc mit 9 % (siehe **Tab. 7.5-2**). Dies kann auf die verschiedenen Substituenten am Tetra-Pyrrolring zurückgeführt werden. So wird die gesamte Flexibilität des Makrozykluses mit der Einführung von „mobilen“ und thermisch leicht anregbaren Gruppen sowie durch Erweiterung dieser mit flexiblen Einheiten z.B. *tert*-Butyl-Gruppen stark gefördert. Dementsprechend erhöht sich die Anzahl der möglichen vibronischen Zustände im System und somit die Effizienz der nicht-strahlenden Deaktivierungsprozesse, wie der Inneren Umwandlung oder der Schwingungsrelaxationen. Nonell *et al.* haben diesbezüglich einen sehr effizienten nicht-strahlenden Deaktivierungsprozess für die Phenyl-substituierten Porphycene postuliert.[211]

Porphycen	LM	T / K	Emissionsbandenmaxima / nm			Φ_F
TPrPc	THF	293	604	638	693	0,38
TPrPc	MeTHF	77	---	634	689	---
TPPc	THF	293	---	664	715	0,14
TPPc	MeTHF	77	---	665	724	---
TtBPPc	THF	293	---	668	719	0,09
TtBPPc	MeTHF	77	---	670	727	---

Tab. 7.5-2 *Zusammenfassung der Emissionsdaten im Vis aller Porphycen Lösung in THF bei RT und Porphycen Derivate in MeTHF bei 77 K.*

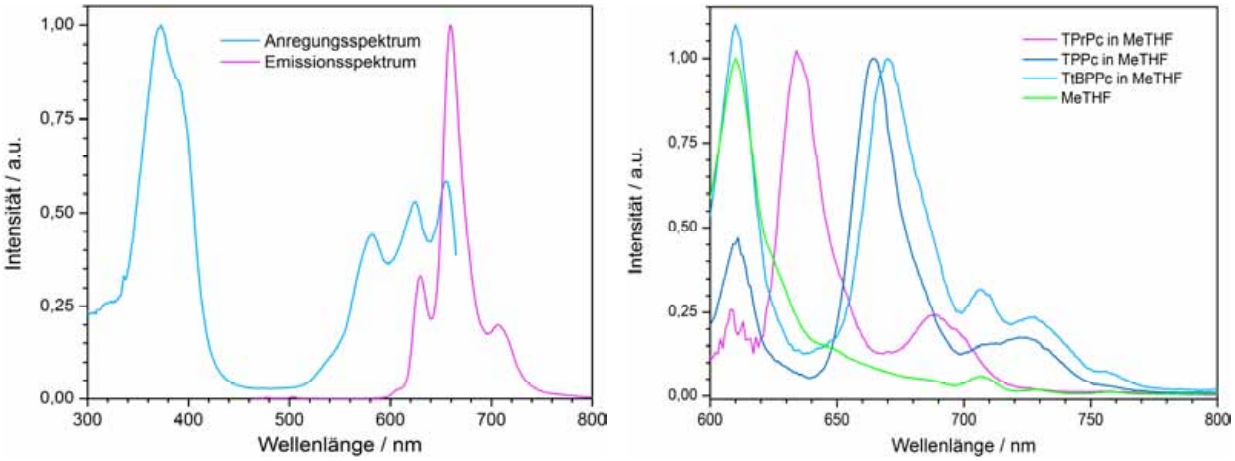


Abb. 7.5-4: *Normiertes Emissions- und Anregungsspektrum (λ_{Ex} = 400 nm / λ_{Em} = 665 nm) (links) und normierte Emissionsspektren der Porphycen Derivate in Methyl-THF bei 77 K (rechts).*

Experimentell kann dies auch durch die Tieftemperaturmessungen bestätigen werden. Analog den Absorptionsmessungen sind die Porphycene in Methyl-THF gelöst worden und mit Hilfe von flüssigen Stickstoff bei 77 K zu einem Glas erstarrt. Die Wahrscheinlichkeiten für die Besetzung angeregter Zustände des Moleküls, insbesondere die Molekülschwingungen, sind erneut extrem verringert worden, wodurch wieder Verschiebungen der Maxima auftreten (siehe **Tab. 7.5-2** und **Abb. 7.5-4, rechts**). Zur Komplettierung der Untersuchung des Emissionsverhaltens der Porphycen Lösungen sind bei 293 K Emissionsmessungen im NIR durchgeführt worden (siehe **Abb. 7.5-5** und im spektroskopischen Anhang **Abb. 9.3-44** und **Abb. 9.3-45**).

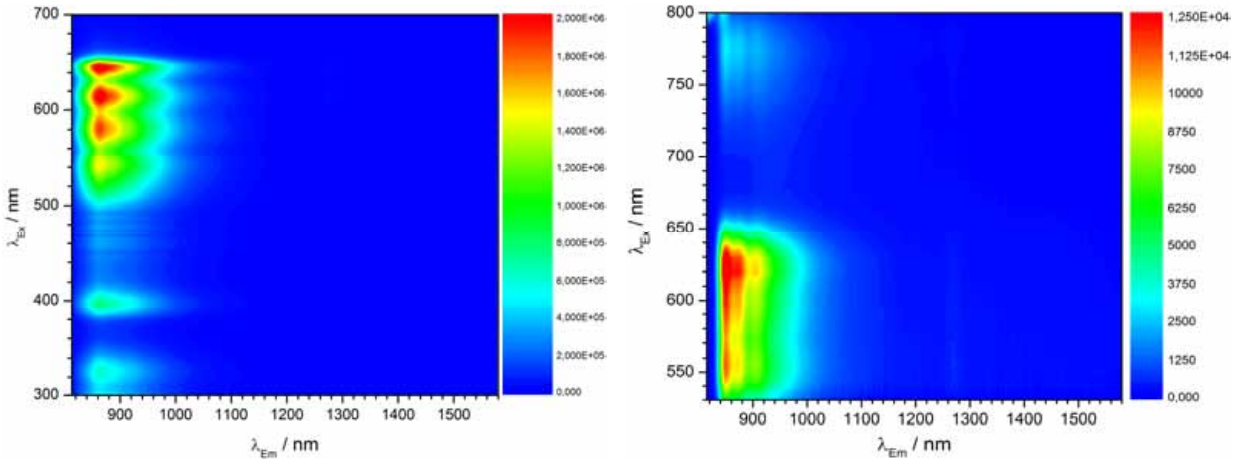


Abb. 7.5-5: *2D Projektionen einer 3D NIR-Emissionsmessung einer TPrPc Lösung in THF mit Anregung zwischen 300 und 700 nm (links) und zwischen 530 und 800 nm (rechts).*

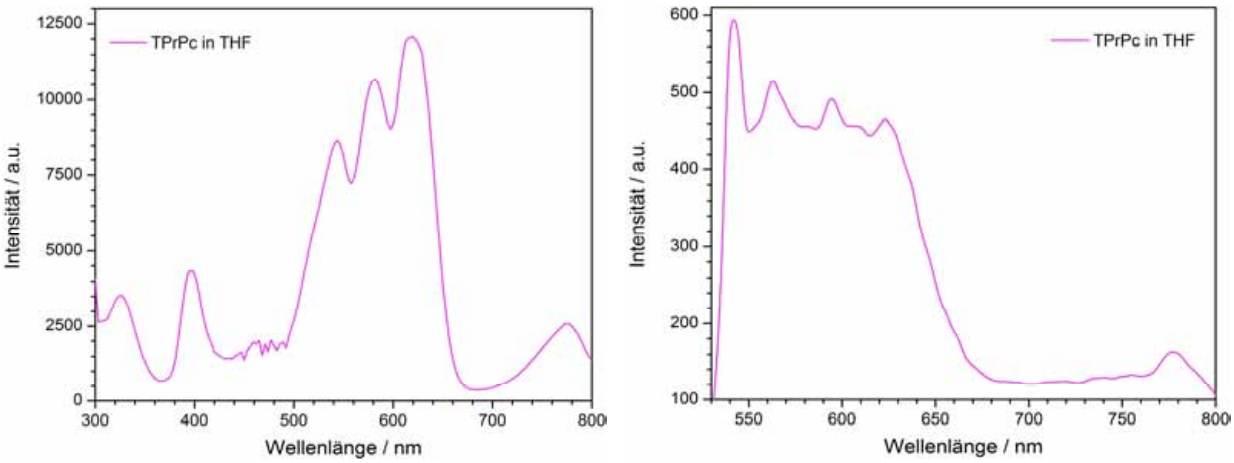


Abb. 7.5-6: *NIR Anregungsspektrum von TPrPc in THF bei λ_{Em} = 860 nm (links) und λ_{Em} = 1275 nm ($^1O_2^*$) (rechts).*

Anhand der 2D-Projektionen in **Abb. 7.5-5** wird für das TPrPc eine NIR-Emission mit Maxima bei 850 nm, 873 nm und 900 nm ersichtlich (siehe **Tab. 7.5-3**). Aber auch die anderen beiden Derivate zeigen eine ähnliche NIR-Emission auf, jedoch ist diese um 15 nm bathochrom verschoben. Diese NIR-Emission resultiert vorwiegend aus den optischen Übergängen der Q-Banden (siehe **Abb. 7.5-6, links**), wohingegen die Intensitäten aufgrund eines Energietransfers zum Sauerstoff um 50 % gelöscht sind. Des Weiteren sind die-Emissionsmaxima ca. 210 nm gegenüber der Fluoreszenz im sichtbaren Spektralbereich bathochromen verschoben. Schlussfolgernd daraus kann diese NIR-Emission der Phosphoreszenz der Porphycene zugeschrieben werden.[214] Neben der Phosphoreszenz der Porphycene wird eine weitere NIR-Emission bei 1275 nm ersichtlich. Dies ist die Phosphoreszenz des Singulett-Sauerstoffs ($^1O_2$), welcher mit einer Quantenausbeute von 50 % gebildet wird (siehe **Abb. 7.5-6, rechts** und **Tab. 7.5-3**).[215] Aber auch bei einer Anregung mit 770 nm kann eine etwas schwächere Phosphoreszenz der Porphycene beobachtet werden. Diese Beobachtung basiert auf einer nichtlinearen optischen Eigenschaft der Porphycene, der Zwei-Photonen-Absorption.[212] Bei dem nichtlinearen optischen Effekt zweiter Ordnung (χ^2) müssen zeitgleich zwei Photonen mit der gleichen Energie eine Wechselwirkung mit dem Molekül oder Atom eingehen, um dieses aus dem elektronischen Grundzustand in einen elektronisch angeregten Zustand anzuregen. Die Summe der Energien der zwei Photonen muss dabei gleich oder größer der Energiedifferenz zwischen dem Grund- und angeregten Zustand sein. Mit dem Quadrat der Lichtintensität nimmt die Effizienz der Zwei-Photonen-Absorption zu, wobei die Anwendung von Lasern diesen nicht-linearen optischen Effekt verstärkt.[213] Absorbiert somit das TPrPc zeitgleich zwei Photonen mit 770 nm Wellenlänge, so entspricht die Summe dieser Energien exakt dem optischen Übergang der Soret-Bande bei 385 nm des Porphycens.

Porphycen	LM	Emissionsbandenmaxima / nm			$^1O_2$ / nm	$\Phi^1{}_{O(2)}$
TPrPc	THF	850	873	900	1275	0,5
TPrPc	DMF	860	---	910	1277	0,3
TPPc	THF	860	890	915	1275	0,2
TtBPPc	THF	863	892	917	1275	0,3

Tab. 7.5-3 *Zusammenfassung der Emissionsdaten im NIR der Porphycen Lösungen bei RT.*

Ein Wechsel zu stark polaren Lösungsmitteln verändert sowohl das Emissionsverhalten im sichtbaren Spektralbereich wie auch im NIR aufgrund der Ausbildung von H-Aggregaten. Dies wird zum einen anhand der verbreiterten und bathochrom verschobenen Emissionsbanden ersichtlich (siehe **Abb. 9.3-43, links** und **Abb. 9.3-45** im spektroskopischen Anhang), zum anderen durch die verminderten Emissionsintensität.

7.5.1.2 Zeitaufgelöste Spektroskopie

7.5.1.2.1 Zeitkorreliertes Einzel-Photonen-Zählen – TCSPC

Nachdem die angeregten Zustände der Porphycene mit diversen stationären Messmethoden und unter verschiedenen Bedingungen untersucht worden sind, stehen nun die Deaktivierungsprozesse und deren Dynamiken im Vordergrund. Mit Hilfe der zeitaufgelösten Messtechniken (TCSPC, fs Fluoreszenz Aufwärtskonversion und fs transiente Absorption) werden sowohl der Einfluss der Lösungsmittelpolarität in Verbindung mit einem möglichen Aggregationsverhalten sowie der Sauerstoffeinfluss und der Einfluss der Temperatur auf die angeregten Porphycen-Zustände studiert.

Der Einfluss von Sauerstoff auf die Fluoreszenzkinetiken der Porphycene ist in **Abb. 7.5-7** und im spektroskopischen Anhang in **Abb. 9.3-46** den entsprechenden Fluoreszenzabklingkurven zu entnehmen. Aus diesen wird klar ersichtlich, dass die Deaktivierung des S_1-Zustandes der Porphycen Derivate in Gegenwart von Sauerstoff aufgrund eines Energietransfers zu diesem begünstigt wird. Für das TPrPc ergeben sich mit 10 ns bzw. 3,6 ns und 2,4 ns für das TPPc und TtBPPc kürzere Fluoreszenzlebenszeiten gegenüber den mit Argon gesättigten Lösungen. Hier konnte für die TPrPc Lösung in THF eine Fluoreszenzabklingzeit von 12 ns erhalten werden (siehe **Tab. 7.5-4**).

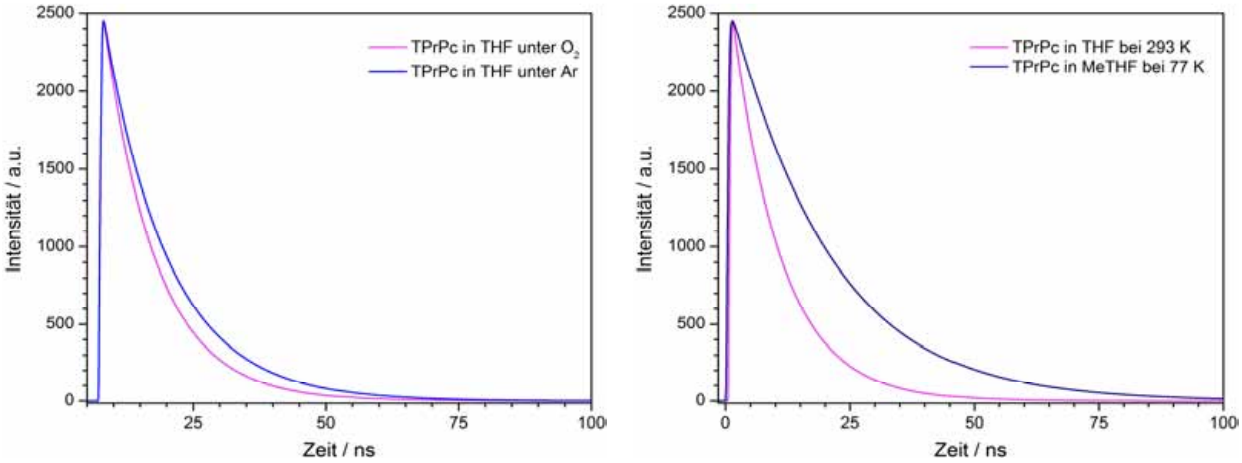

TPrPc in THF unter O2
TPrPc in THF unter Ar
Intensität / a.u.
Zeit / ns
TPrPc in THF bei 293 K
TPrPc in MeTHF bei 77 K
Intensität / a.u.
Zeit / ns

Abb. 7.5-7: *Vergleich der Fluoreszenzkinetiken (λ_{Ex} = 403 nm) bei 640 nm einer TPrPc Lösung in THF mit und ohne O_2 (links) und bei unterschiedlichen Temperaturen: 293 K bzw. 77 K in MeTHF (rechts).*

Ein Vergleich der Fluorenzabklingdynamiken der drei Derivate zeigt auch hier große Unterschiede zwischen den Systemen. Diese Unterschiede können analog der Diskussion bezüglich den Quantenausbeuten auf die verschiedenen Substituenten am Tetra-Pyrrolring zurückgeführt werden und die sich daraus ergebene Flexibilität des Makrozykluses. So wird erneut der Einfluss der flexiblen Einheiten auf die Effizienz der nicht-strahlenden Deaktivierungsprozesse deutlich ersichtlich. Bestätigt wird diese Überlegung anhand der Ergebnisse der Tieftemperaturmessungen, bei denen die Lösungen von 293 K (RT) auf 77 K abgekühlt worden sind. Dadurch wird die Besetzung von vibronischen Zuständen vermindert und ebenfalls die Effizienz der nicht-strahlenden Deaktivierungsprozesse herabgesetzt. Es können somit Verlängerungen der Fluoreszenzlebenszeiten für das TPPc mit 10,1 ns und mit 9,4 ns für das TtBPPc um das 3-fache beobachtet werden (siehe **Tab. 7.5-4** und **Abb. 9.3-47** im spektroskopischen Anhang). Diese Ergebnisse stehen im sehr guten Einklang mit den Arbeiten von Nonell *et al* und Waluk *et. al*.[211],[216]

Des Weiteren zeigt sich, dass die Lösungsmittelpolarität nur einen geringen Einfluss auf die Fluoreszenzlebenszeit der Porphycene ausübt. So beträgt die Lebenszeit für die TPrPc Lösung in THF 9,9 ns und 9,4 ns in DMF (siehe **Tab. 7.5-4** und **Abb. 7.5-8, links**).

Einen großen Einfluss hingegen hat die Konzentration der Lösung. Verdünnungsexperimente mit den TPrPc Lösungen in THF und DMF zeigen deutliche Unterschiede sowohl in den Fluoreszenzlebenszeiten, als auch in den erhaltenen Kinetiken, welche hierbei ein multiexponentielles Abklingverhalten aufweisen (siehe **Abb. 7.5-8, rechts** und **Tab. 7.5-5**).

Porphycen	Solvent	Atmo-sphäre	T / K	λ_{Em} / nm	A(1) / %	τ(1) / ns	χ^2
TPrPc	DMF	Luft	293	630	100	9,4	1,06
TPrPc	DMF	Ar	293	630	100	11,5	1,06
TPrPc	THF	Luft	293	640	100	9,9	1,07
TPrPc	THF	Ar	293	640	100	12,1	1,07
TPPc	THF	Luft	293	660	93	3,6	1,02
TPPc	THF	Ar	293	660	94	4,1	1,00
TtBPPc	THF	Luft	293	665	87	2,4	0,98
TtBPPc	THF	Ar	293	665	100	2,5	1,04
TPrPc	MeTHF	Luft	77	635	100	17,9	1,13
TPPc	MeTHF	Luft	77	665	100	10,1	1,04
TtBPPc	MeTHF	Luft	77	670	100	9,4	1,05

Tab. 7.5-4 *Zusammenfassung der Fluoreszenzabklingzeiten der Porphycen Lösungen (c = 1 x 10^{-5} M) unter verschiedenen Bedingungen.*

Für die TPrPc Lösung in DMF mit einer Konzentration von 5 x 10^{-5} M werden zwei Lebenszeiten mit 8,8 ns und 12,1 ns beobachtet. Die kürzere Zeitkomponente besitzt einem Anteil von 38 % an der Gesamtlebenszeit und die längere 62 %. Erfolgt eine Verdünnung der Lösung um den Faktor 10, verändern sich die Lebenszeiten von 8,8 ns auf 8,2 ns bzw. von 12,1 ns auf 11,2 ns sowie die prozentuale Zusammensetzung von 38 % auf 52 % für die kürzere Lebenszeit und entsprechend die für die langlebigere Komponente auf 48 %. Ein analoges Verhalten wird auch für die Verdünnungsreihen in THF beobachtet (siehe **Tab. 7.5-5**).

Porphy-cen	Solvent	Konz. / M	T / K	λ_{Em} / nm	A(1) / %	τ(1) / ns	A(2) / %	τ(2) / ns	χ^2
TPrPc	DMF	5 x 10^{-5}	293	640	38	8,80	62	12,1	1,35
TPrPc	DMF	3 x 10^{-5}	293	640	47	8,65	53	11,9	1,40
TPrPc	DMF	5 x 10^{-6}	293	640	52	8,05	48	11,2	1,37
TPrPc	THF	3 x 10^{-5}	293	640	89	10,3	11	16,0	1,25
TPrPc	THF	5 x 10^{-6}	293	640	78	8,50	22	12,5	1,50

Tab. 7.5-5 *Zusammenfassung der Fluoreszenzabklingzeiten der Porphycen Lösungen mit verschiedenen Konzentrationen.*

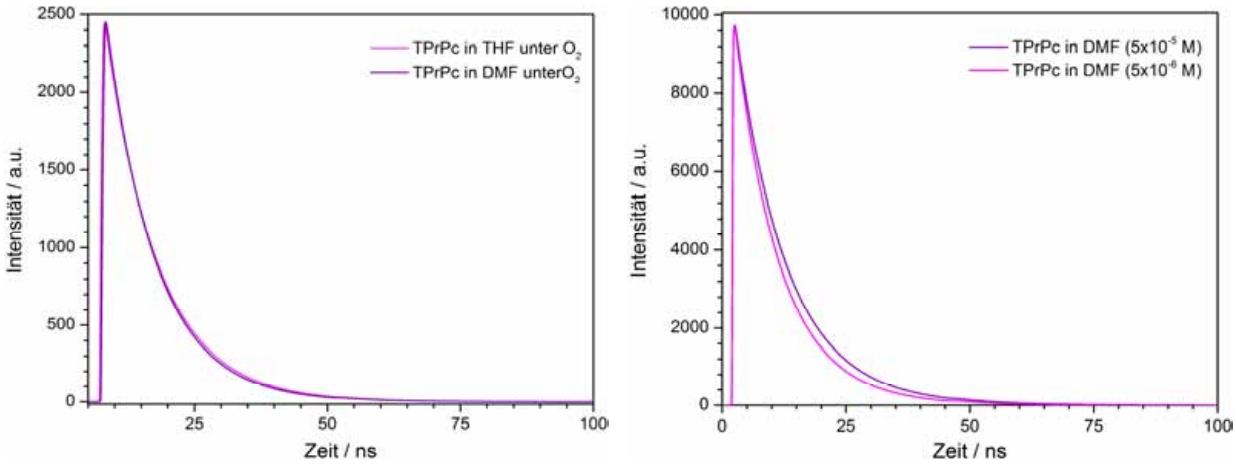


Abb. 7.5-8: *Vergleich der Fluoreszenzkinetiken (λ_{Ex} = 403 nm) bei 640 nm einer TPrPc gelöst in THF und DMF (links) bzw. in DMF mit unterschiedlichen Konzentrationen (rechts)*

Diese Verdünnungsexperimente verdeutlichen sehr gut das Vorhandensein von Aggregaten in den höher konzentrierten Lösungen, welche durch das Verdünnen zum Teil aufgebrochen werden. Dabei erfolgte, wie zu erwarten, eine stärkere Aggregation des TPrPc in DMF. Anhand der Lebenszeiten wird ersichtlich, dass die kleineren Aggregate einer schnelleren Deaktivierung des S_1-Zustandes unterliegen, als dies für die größeren Aggregate beobachtet wird. Ursache hierfür ist auch hier die Zunahme der Flexibilität der Moleküle innerhalb der kleineren Aggregate, wodurch die Effizienz der nicht-strahlenden Deaktivierungsprozesse begünstigt wird. Die Bewegungsfreiheit der Molekülgruppen ist in den größeren Aggregaten erheblich eingeschränkt, wodurch die strahlungsbehafteten Prozesse für diese favorisiert werden. Zusätzlich fördern die π–π-Wechselwirkungen der Moleküle in dem Verband die Stabilisierung der angeregten elektronischen Zustände.

7.5.1.2.2 fs Fluoreszenz Aufwärtskonversion

Die Bestätigung der Beobachtungen, insbesondere der Effizienz der nicht-strahlenden Deaktivierungsprozesse und die Ausbildung von Aggregaten, wird mit Hilfe der fs Fluoreszenz Aufwärtskonversionsmessungen erhalten. Als Anregungspuls für die Emission werden 387 nm verwendet, wodurch direkt der S_0-S_2 Übergang der Soret-Bande stimuliert wird.

In **Abb. 7.5-9** sind die Fluoreszenzkinetik (λ_{Em} = 640 nm) einer TPrPc Lösung in THF (**links**) und DMF (**rechts**) in Gegenwart von O_2 dargestellt. Ergänzend dazu sind in **Tab. 7.5-6** die multiexponentiell gefitteten Abklingzeiten aufgelistet.

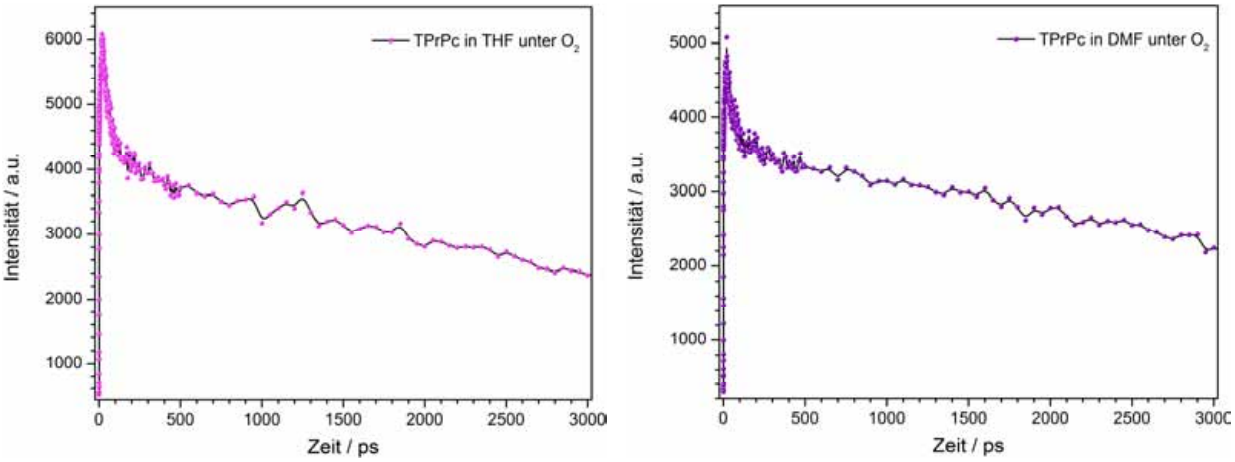


Abb. 7.5-9: *Fluoreszenzkinetik einer fs Fluoreszenz Aufwärtskonversionsmessung (λ_{Ex} = 387 nm) bei 640 nm einer TPrPc Lösung in THF (links) und DMF (rechts) in Gegenwart von O_2.*

Die Fluoreszenzkinetiken für das TPrPc in **Abb. 7.5-9** und für das TtBPPc in **Abb. 9.3-48** im spektroskopischen Anhang weisen ein multiexponentielles Abklingverhalten auf. Es können insgesamt vier sehr unterschiedliche Lebenszeiten bestimmt werden. Zuerst wird eine sehr kurzlebige Komponente mit ca. 0,4 ps für die TPrPc Lösungen und 1,0 ps für die TtBPPc Lösung beobachtet. Diese Zeiten können der intramolekularen Schwingungsrelaxation sowie der Inneren Umwandlung des S_2 in einen vibronisch höheren Zustand des S_1 zugeschrieben werden.[216]-[219] Hierbei fällt auf, dass die Zeitkomponente für das TtBPPc um einen Faktor 2,5 gegenüber dem TPrPc langlebiger ist. Des Weiteren besitzt sie einen Anteil von 47 % an der Gesamtlebenszeit, hingegen die 0,4 ps des TPrPc nur ca. 28 %. Abermals werden dadurch die zuvor getroffen Erläuterung bezüglich des Einflusses der flexiblen Einheiten auf die Besetzung von vibronischen Zuständen im Molekül und damit die Änderungen der Effizienz der nicht-strahlenden Deaktivierungsprozesse bestätigt. Die überschüssige Schwingungsenergie aus dem vibronisch angeregten S_1 Zustand wird an das Lösungsmittel abgegeben, wodurch das Porphycen lösungsmittelabhängig innerhalb von 5,5 ps und 11,3 ps den thermischen Gleichgewichtszustand erreicht.[219] Aufgrund der Konzentration der Lösungen mit 3 x 10^{-5} M erfolgt eine Aggregation der Porphycene, so dass die längerlebigen Komponenten mit 195 ps in THF und 115 ps in DMF für das TPrPc bzw. 210 ps für das TtBPPc die intermolekularen Prozesse innerhalb der gebildeten Aggregate beschreiben.[160]

Letztendlich sind die langlebigen Komponenten der strahlungsbehafteten Relaxation des S_1 Zustandes in den Grundzustand zugehörig, mit den charakteristischen Zeiten von etwa 10 ns für Fluoreszenz des TPrPc und 2,4 ns für das TtBPPc (siehe **Tab. 7.5-6**).[219]

Porphycen	Solvent	τ(1) / ps	τ(2) / ps	τ(3) / ps	τ(4) / ps [5]	χ^2
TPrPc	THF	0,38	11,3	195	**X**	0,98
TPrPc	DMF	0,46	8,6	115	**X**	0,97
TtBPPc	THF	0,97	5,5	210	2482	0,95

Tab. 7.5-6 *Fluoreszenzabklingzeiten bei 640 nm der Lösungen: TPrPc in THF und DMF (c = 3 x 10^{-5} M) und TtBPPc in THF.*

7.5.1.2.3 fs transiente Absorptionsspektroskopie (TA)

Neben der fs Fluoreszenz Aufwärtskonversion wurden die Porphycen Lösungen auch mittel fs transiente Absorption charakterisiert. Auch hierfür werden zu Beginn Anregungspulse mit 387 nm verwendet. In einem späteren Experiment wird die Anregungswellenlänge auf 605nm verändert, um die nicht-linearen optischen Eigenschaften der Porphycen Derivate zu untersuchen.

Die differentiellen fs TA Spektren in **Abb. 7.5-10** zeigen die typische Porphycen Signatur mit der Ausbildung von Transienten zwischen 450 und 500 nm und einem Maximum bei 480 nm im sichtbaren Spektralbereich sowie im NIR zwischen 800 und 1300 nm mit einem Maximum bei 950 nm. Beide Transienten können anfangs eindeutig dem Singulett-Singulett-Übergang: $S_1 \rightarrow S_n$ zugeordnet werden.[219] Jedoch überlagern sich bei 470 nm und bei 940 nm das Abklingen der $S_1 \rightarrow S_n$ Absorption mit dem Anstieg der $T_1 \rightarrow T_n$ Absorption, so dass die ersichtlichen Transienten nach 7750 ps dem Triplett-Triplett-Übergang: $T_1 \rightarrow T_n$ zugeordnet werden müssen.[198],[214]

Des Weiteren wird zwischen 530 und 670 nm das Grundzustandsausbleichen der Q-Bandenabsorptionen mit einem Hauptminimum bei 635 nm beobachtet. Die Zeitprofile der multiexponentiell abklingenden Dynamiken dieser Banden und Transienten der TPrPc Lösung in THF sind in **Abb. 7.5-10** dargestellt. Zur Linken über den gesamten zeitlichen Messbereich von 7750 ps und zur Rechten in einem Zeitfenster zwischen 0 ps und 25 ps um das Vorhandensein von sehr schnellen Prozessen zu Beginn der Kinetiken zu verdeutlichen.

Vergleichbare fs TA Spektren können sowohl für das TPrPc in DMF sowie das TPPc in THF als auch für das TtBPPc in THF erhalten werden. Die zugehörigen differentiellen fs TA Spektren sowie die Zeitprofile ausgewählter Signaturen sind im spektroskopischen Anhang in den Abbildungen **Abb. 9.3-49**, **Abb. 9.3-50** (TPrPc) wie auch **Abb. 9.3-51**, **Abb. 9.3-52** (TPPc) und **Abb. 9.3-53**, **Abb. 9.3-54** aufgezeigt.

[5] Aufgrund der technischen Grenzen dieses verwendeten Messaufbaus kann an Hand der erhaltenen Daten die langlebige Komponente dieser Kinetiken nicht genau bestimmt werden.

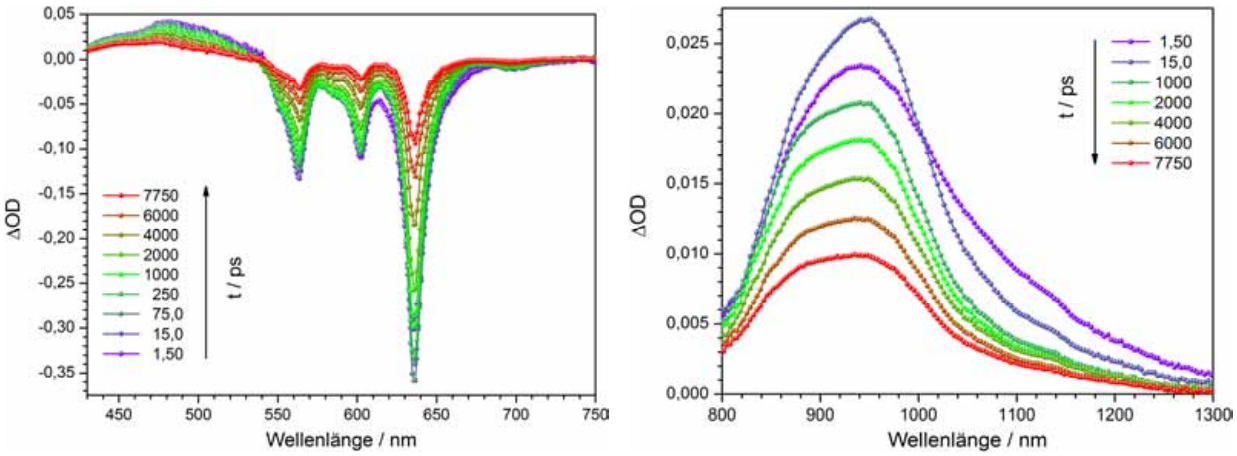


Abb. 7.5-10: *fs transiente Absorptionsspektren (λ_{Ex} = 387 nm, P = 200 nJ) im Vis- (links) und NIR-Bereich (rechts) einer TPrPc Lösung in THF.*

Analog zu den Ergebnissen aus der fs Aufwärtskonversion Messungen können auch hier insgesamt vier unterschiedliche Abklingzeiten bestimmt werden. Die erste Komponente ist generell mit τ < 1,0 ps sehr kurzlebig. Sie muss jedoch differenziert nach Transient oder Grundzustandsbleichen betrachtet werden. So ergeben sich Zeiten für die Transienten der $S_1 \rightarrow S_n$ Übergänge mit 0,57 ± 0,09 ps für das TPrPc, 0,40 ± 0,07 ps für das TPPc und 0,2 ± 0,04 ps für das TtBPPc (siehe **Tab. 7.5-7**), die zu den intramolekularen Schwingungsrelaxationen zugeordnet werden.[216],[217] Hingegen werden für das Grundzustandsbleichen der Q-Absorptionsbanden etwas längere Zeiten mit ca. 0,75 ± 0,09 ps für alle drei Derivate beobachtet (siehe **Tab. 7.5-7**). Diese Zeiten sind eine Kombination aus der Schwingungsrelaxation sowie der Inneren Umwandlung vom S_2 Zustand in einen vibronisch höheren Zustand des S_1.[217]-[219]

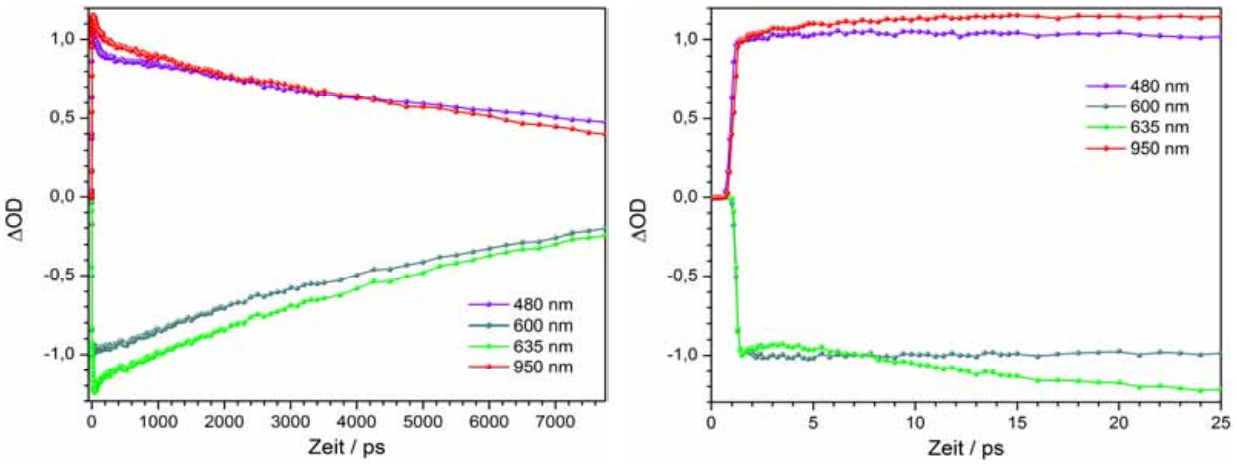


Abb. 7.5-11: *Zeitprofile der fs transiente Absorptionsmessung (λ_{Ex} = 387 nm, P = 200 nJ) einer TPrPc Lösung in THF über 7,5 ns (links) und Fokus auf die ersten 25 ps (rechts).*

Porphycen	Solvent	λ_{Ex} / nm	λ / nm	$\tau(1)$ / ps	$\tau(2)$ / ps	$\tau(3)$ / ps	$\tau(4)$ / ps [6]	χ^2
TPrPc	THF	387	480	0,58	3,55	119	**X**	0,99
	THF	387	602	0,74	---	106	**X**	0,99
	THF	387	635	0,72	---	107	**X**	1,00
	THF	387	950	0,57	3,33	121	**X**	1,00
TPPc	THF	387	515	0,41	3,78	121	3613	1,00
	THF	387	625	0,74	---	104	3518	1,00
	THF	387	655	0,77	---	102	3558	1,00
	THF	387	1005	0,39	4,05	119	3568	1,00
TtBPPc	THF	387	520	0,21	3,89	120	2295	1,00
	THF	387	628	0,78	---	104	2440	1,00
	THF	387	660	0,81	---	106	2390	1,00
	THF	387	1015	0,19	4,11	122	2281	1,00

Tab. 7.5-7 *Zusammenfassung der Abklingzeiten der fs transiente Absorptionsmessung (λ_{Ex} = 387 nm, P = 200 nJ) der Porphycen Lösungen.*

Die zweiten Zeitkomponenten mit ca. 3,45 ps für das TPrPc und ca. 3,90 ps für das TPPc als auch für das TtBPPc sind ausschließlich Bestandteile der Abklingdynamiken der $S_1 \rightarrow S_n$ Übergänge, weshalb sie den Abklingdynamiken der Inneren Umwandlung des S_n Zustandes in einen vibronisch höheren Zustand des S_1 entsprechen.[216]-[218] Allen Signaturen gleich ist die dritte Komponente. Aber auch hier muss eine Differenzierung nach Transient oder Grundzustandsbleichen erfolgen. So ergeben sich für die $S_1 \rightarrow S_n$ Übergänge aller drei Porphycene eine dritte Abklingzeit von 120 ± 1ps, jedoch für das Grundzustandsbleichen der Q-Absorptionsbanden eine Abklingzeit von 105 ± 1ps (siehe **Tab. 7.5-7**). Diese Zeiten spiegeln die intermolekularen Prozesse innerhalb der gebildeten Aggregate wider. Die langlebigen Komponenten beschreiben die Deaktivierung des S_1 Zustandes in Form eines Intersystem Crossing, woraus sich die Triplett-Signatur mit dem Anstieg der $T_1 \rightarrow T_n$ Absorption bei 470 nm und 940 nm ergeben.[198],[214] In Abwesenheit von molekularem Sauerstoff relaxiert der gebildete Triplett-Zustand zwischen 30 µs bis 70 µs wieder in der Grundzustand. Bei Anwesenheit von molekularem Sauerstoff wird jedoch eine schnellere Deaktivierung des Zustandes aufgrund der Bildung von $^1O_2$ begünstigt.[113]

[6] Aufgrund der technischen Grenzen dieses verwendeten Messaufbaus kann an Hand der erhaltenen Daten die langlebige Komponente dieser Kinetiken nicht genau bestimmt werden.

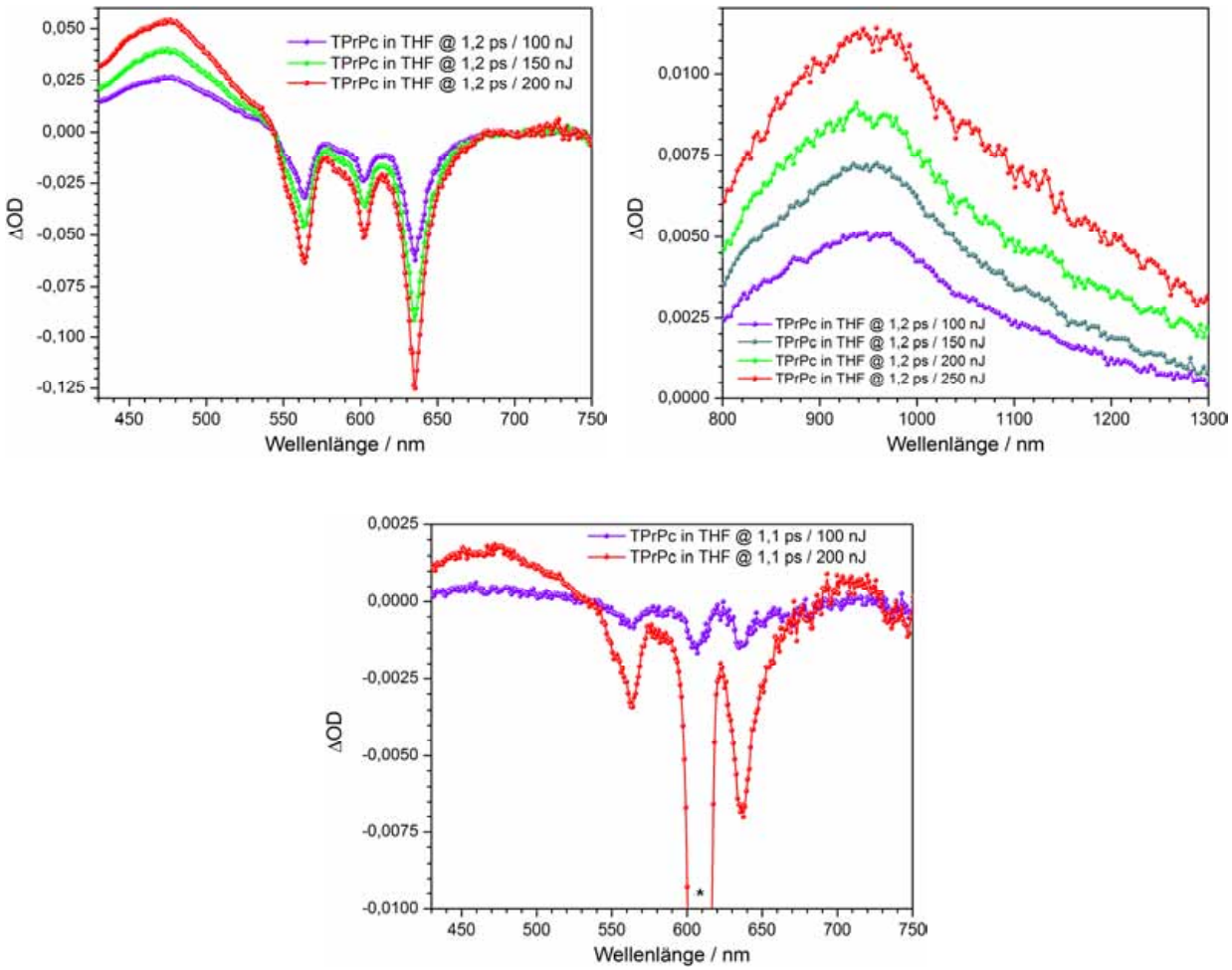

TPrPc in THF @ 1,2 ps / 100 nJ
TPrPc in THF @ 1,2 ps / 150 nJ
TPrPc in THF @ 1,2 ps / 200 nJ
ΔOD
Wellenlänge / nm
TPrPc in THF @ 1,2 ps / 100 nJ
TPrPc in THF @ 1,2 ps / 150 nJ
TPrPc in THF @ 1,2 ps / 200 nJ
TPrPc in THF @ 1,2 ps / 250 nJ
ΔOD
Wellenlänge / nm
TPrPc in THF @ 1,1 ps / 100 nJ
TPrPc in THF @ 1,1 ps / 200 nJ
ΔOD
Wellenlänge / nm

Abb. 7.5-12: *fs transiente Absorptionsspektren einer TPrPc Lösung in THF bei 1,1 ps mit verschiedenen Anregungswellenlängen und Laserleistungen, λ_{Ex} = 387 nm (oben) und λ_{Ex} = 605 nm (unten).*

Wie bereits für bei der Betrachtung der NIR-Emission angesprochen worden ist, verfügen die Porphycene über nicht-lineare optische Eigenschaften in Form der Möglichkeit der Zwei-Photonenabsorption (2PA).[212] Diese Eigenschaft soll auch für die hier untersuchten Derivate untersucht werden. Diesbezüglich sind fs TA Messungen mit Anregungswellenlängen von 387 nm und 605 nm durchgeführten worden, für die jeweils die Anregungsleistungen zwischen 100 nJ und 250 nJ pro Puls variiert worden sind.

Wenn eine Zwei-Photonen-Absorption durch das Porphycen stattfindet, so erfolgt diese mit Anregungswellenlängen > 550 nm.[212] Des Weiteren ändern sich die gemessenen Intensitäten quadratisch, wohingegen die Änderung der Anregungsleistung linear erfolgt.[211] Bei einer Anregung mit 387 nm wird jedoch eine lineare Änderung der Intensitäten beobachtet, analog der Variation der Anregungsleistung.[212]

Porphycen	Solvent	λ_{Ex} / nm	λ / nm	100 nJ	150 nJ	200 nJ	Verlauf
TPrPc	THF	387	605	-0,061	-0,091	-0,121	linear
TPrPc	THF	387	960	0,005	0,007	0,009	linear
TPPc	THF	387	1020	0,010	0,011	0,012,	linear
TtBPPc	THF	387	1030	0,011	0,015	0,021	linear
TPrPc	THF	605	635	-0,001	---	-0,004	quadra-tisch
TPPc	THF	605	655	-0,001	---	-0,004	quadra-tisch
TtBPPc	THF	605	535	-0,001	---	-0,004	quadra-tisch

Tab. 7.5-8 *Intensitäten der Transienten der Porphycen Lösungen bei 1,1 ps mit verschiedenen Anregungswellenlängen und Laserleistungen.*

Diese Aussagen können anhand der fs TA Spektren in **Abb. 7.5-12** und **Abb. 9.3-55** sowie **Abb. 9.3-56** im spektroskopischen Anhang für alle Porphycen Derivate bestätigt werden. Die nach 1,1 ps gemessenen Intensitäten sind tabellarisch nach Anregungswellenlänge und verwendeten Anregungsenergien pro Puls in **Tab. 7.5-8** aufgelistet und verdeutlichen für die Porphycene die nicht-lineare optische Eigenschaft der Zwei-Photonenabsorption.

7.5.1.2.4 Elektrochemie

Neben den Untersuchungen der optischen Eigenschaften der Porphycene sollen auch die elektronischen Charakteristika mit Hilfe der zyklischen Voltammetrie (CV) und der Rechteckwellen-Voltammetrie (SWV) bestimmt werden. Hierfür sind zum einen die Redoxpotentiale in DMF und THF für das TPrPc bestimmt worden und zum anderen ist die Reversibilität der elektrochemischen Redox-Reaktionen überprüft worden. Die Redoxpotentiale sind gegen einen Silberdraht als Pseudoreferenzelektrode sowie gegenüber dem internen Standard Ferrocen angegeben. In **Abb. 7.5-13** sind die SWV einer 5 x 10^{-5} M TPrPc Lösung in THF und DMF dargestellt. Anhand des SWV der TPrPc Lösung in THF können die Halbstufenpotentiale für die erste Oxidation und die erste Reduktion direkt abgelesen werden. Diese Werte sind in **Tab. 7.5-9** bezogen auf eine entsprechende Referenz aufgelistet. Das SWV der TPrPc Lösung in DMF weist hingegen eine andere Signatur auf. So werden in dem Potentialfenster zwischen -1,0 und +1,2 V vs. Ag-Draht nur für die Reduktion scharfe Strompeaks ersichtlich, jedoch nicht für die Oxidation.

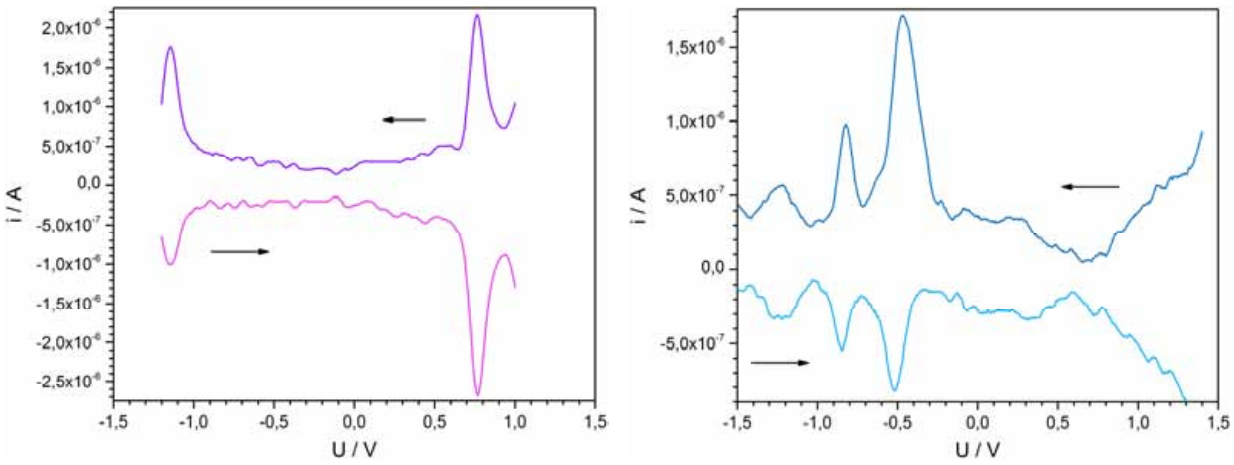


Abb. 7.5-13: *SWV Diagramme einer TPrPc Lösung in THF (c = 5 x 10^{-5} M) mit $N(tBu)_4PF_6$ (0,1 M) (links) und in DMF (c = 5 x 10^{-5} M) mit $N(tBu)_4PF_6$ (0,1 M) (rechts) vs. Ag-Draht.*

Die erste Oxidation des TPrPc mit einer Konzentration von 5 x 10^{-5} M TPrPc in THF erfolgt bei +0,75 V vs. Ag-Draht, wohingegen die erste Reduktion des Ringes erst bei einem Potential von -1,15 V vs. Ag-Draht stattfindet. Diese Potentiale verändern sich für die DMF Lösung mit einer TPrPc-Konzentration von 1 x 10^{-5} M erheblich. So kann die erste Reduktion des TPrPc bereits bei einem Potential von -0,5 V vs. Ag-Draht beobachtet werden und die zweite Reduktion bei -0,85 V vs. Ag-Draht. Eine mögliche Oxidation erfolgt nach dem SWV erst bei ca. +1,3 V (siehe **Tab. 7.5-9**). Eine ähnliche Beobachtung ist bereits für das Decyl-Flavin in **Kapitel 7.4.1.3.1** gemacht worden. Hierbei sind die Unterschiede im elektrochemischen Verhalten des Decyl-Flavins auf ein verstärktes Aggregationsverhalten der Moleküle zurückgeführt worden. Die gleiche Überlegung kann auch für die Porphycene getroffen werden, da die Ausbildung von H-Aggregaten bei einer ähnlichen Konzentration bereits spektroskopisch bestätigt worden ist.

Solvent	Konz. / M	U / V vs. Ag-Draht		U / V vs. Fc/Fc^+		Reversibilität
		$Pc^{\bullet-}$	$Pc^{\bullet+}$	$Pc^{\bullet-}$	$Pc^{\bullet+}$	
THF	5 x 10^{-5}	-1,15	+0,75	-1,40	+0,50	Quasireversibel
DMF	1 x 10^{-5}	-0,50	+1,30	-0,95	+0,86	Irreversibel
DMF	5 x 10^{-5}	-0,87	+0,93	-1,31	+0,49	Irreversibel
DMF	5 x 10^{-6}	---	+0,80	---	+0,36	Irreversibel

Tab. 7.5-9 *Elektrochemische Potentiale verschiedener Porphycen Lösungen mit $N(tBu)_4PF_6$ (0,1 M).*

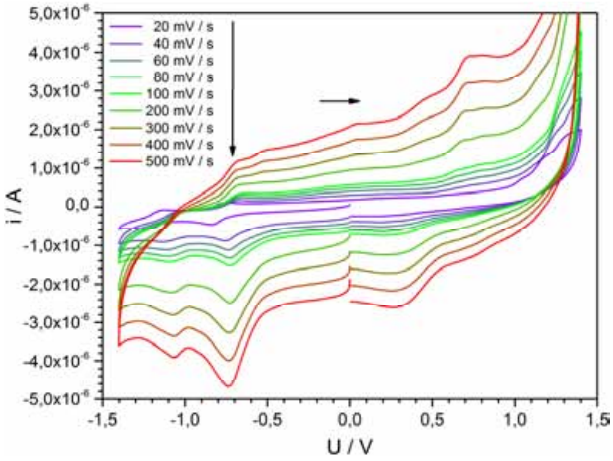


Abb. 7.5-14: *CV Diagramme einer TPrPc Lösung in DMF (c = 1 x 10^{-5} M) mit $N(tBu)_4PF_6$ (0,1 M) mit unterschiedlichen Scan-Raten.*

Um das Vorhandensein von H-Aggregaten in der 1 x 10^{-5} M TPrPc Lösung in DMF auch elektrochemisch bestätigen zu können, sind sowohl CVs als auch SWVs der Lösung bei verschiedenen Scan-Raten aufgenommen worden (siehe **Abb. 7.5-14, links**).

Diese zeigen in Abhängigkeit von der Scan-Rate Unterschiede in der Ausbildung der Strompeaks auf. So wird im CV mit einer Scan-Rate < 100 mV/s ein Strompeak bei -0,55 V ersichtlich. Jedoch tritt kein Oxidationspeak auf. Wird die Scan-Rate erhöht, so bildet sich hier ein reduktiver Strompeak bei -0,75 V aus und zusätzlich ein Oxidationspeak bei +0,75 V vs. Ag-Draht.

Die TPrPc H-Aggregate können bei einer hohen Scan-Rate, also einem schnellen Wechsel des angelegten Potentials, nicht schnell genug auf die neugebildeten Bedingungen einstellen. So kann zum Beispiel das induzierte Elektron während der elektrochemischen Reduktion nicht über das Aggregat delokalisiert werden. Diese Aggregate brechen auf, wodurch das Reduktionspotential erhöht wird. Die Delokalisierung des Elektrons innerhalb des Aggregates führt zu einer Stabilisierung der erzeugten negativen Ladung, was mit einer Herabsetzung des Reduktionspotentials verbunden ist. Man kann somit sagen, je größer das Aggregat ist, desto besser ist die Delokalisierung des induzierten Elektrons für die Reduktion und desto niedriger ist das Reduktionspotential. Hingegen vermögen kleinere Aggregate und Monomere eher positive Ladungen zu stabilisieren. Um diese Überlegung zu überprüfen, ist eine Verdünnungsreihe der TPrPc Lösung in DMF mittels SWV untersucht worden. Die SWV in **Abb. 7.5-15** zeigen klar die Veränderungen der Lage der Strompeaks mit einer Zunahme der Verdünnung der Lösung und damit Aufbrechen der H-Aggregate. So werden die Strompeaks der Reduktion zu immer höheren Potentialen verschoben jedoch nehmen die Potentiale der Oxidation ab (siehe **Tab. 7.5-9**).

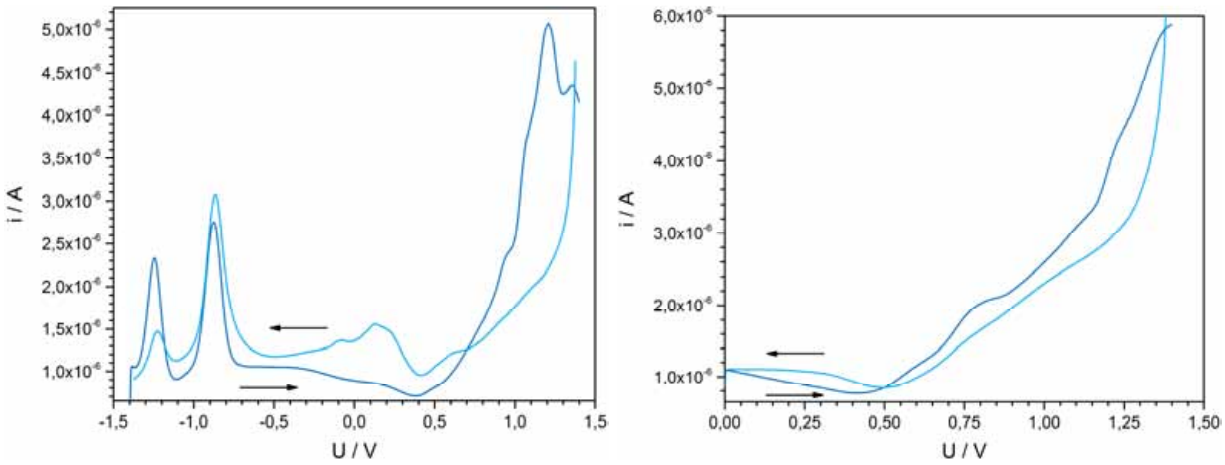


Abb. 7.5-15: *SWV Diagramme einer TPrPc Lösung in DMF mit $N(tBu)_4PF_6$ (0,1 M) mit c = 5 x 10^{-5} M (links) und c = 5 x 10^{-6} M (rechts) vs. Ag-Draht.*

All dies sind Bestätigungen für die zugetroffenen Annahmen, dass TPrPc in DMF bei diesen Konzentrationen in Form von mehr oder weniger großen Aggregaten vorliegt, und dass die Größe der Aggregate die Redox-Eigenschaft definiert. So besitzen die größeren TPrPc-Aggregate ein Reduktionspotential von -0,5 V vs. Ag-Draht aber kein ersichtliches Oxidationspotential und reagieren daher eher als Elektronenakzeptoren. Im Vergleich dazu reagieren die kleineren TPrPc Aggregate mit einem Oxidationspotential von +0,8 V und keinem ersichtlichen Reduktionspotential eher als Elektronendonoren. Im Unterschied zu dem Decyl-Flavin können die H-Aggregate des TPrPc durch das Anlegen eines Potentials mit der Zeit aufgebrochen werden. Schlussfolgernd daraus und dem Trend folgend, müsste sich ein erstes Oxidationspotential für das TPrPc Monomer bei ca. +0,50 V vs. Ag-Draht ergeben, wodurch dieses ebenfalls in einer photochemischen Redoxreaktion als Elektronendonoren reagieren müsste.

7.5.1.2.5 UV/Vis-NIR-Absorption-Spektroelektrochemie

Als letztes sollen die optischen Signaturen der geladenen Zustände der Porphycene bestimmt werden. Erste Untersuchungen diesbezüglich sind bereits 1996 von Guldi *et. al* mit Hilfe pulsradiolytischer Methoden durchgeführt worden.[220]-[222]

Hier werden die Porphycen Lösungen mittels UV/Vis-NIR Spektroelektrochemie untersucht. Dafür werden über 5 Redoxzyklen zwischen +1,0 und -1,0 V vs. Ag-Draht die Änderungen der Absorption gemessen worden.

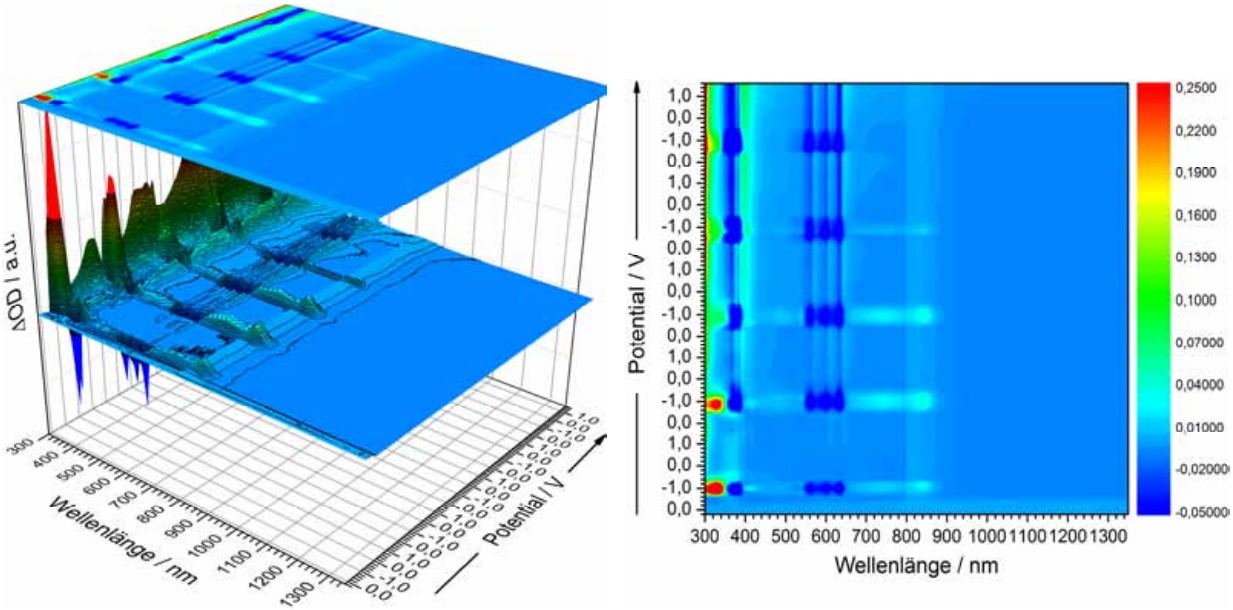


Abb. 7.5-16: *3D Darstellung (links) und 2D Projektion (rechts) einer UV/Vis-NIR-Absorption-Spektroelektrochemie-Messung einer TPrPc Lösung in THF mit $N(tBu)_4PF_6$ (0,1 M) über 5 Zyklen zwischen +1,0 V (links) und -1,0 V vs. Ag-Draht.*

In **Abb. 7.5-16** sowie **in Abb. 9.3-57** und **Abb. 9.3-58** im spektroskopischen Anhang sind die 3D Darstellungen zusammen mit den 2D Projektionen der Porphycen Lösungen in THF abgebildet. Anhand der Spektren in **Abb. 7.5-16** wird klar ersichtlich, dass sich das Absorptionsprofil der TPrPc Lösung in THF in jedem durchlaufenen Redoxzyklus verändert.

Zu Beginn der Messung bilden sich unter reduktiven Bedingungen neue Absorptionsmaxima im UV/Vis Bereich bei 330 nm, 415 nm, 480 nm, 540 nm und 745 nm sowie im NIR bei 840 nm (siehe **Tab. 7.5-10**) aus. Als Minima hingegen können die zwei Soret-Banden und die drei Q-Banden des Porphycens in den differentiellen Spektren in **Abb. 7.5-17** des 2. Zyklus beobachtet werden.

Gleiche Beobachtungen können auch für das TPPc und TtBPPc gemacht werden. Deren Maxima sind jedoch um bis zu 40 nm bathochrom gegenüber der TPrPc Signatur verschieben (siehe **Abb. 9.3-59** und **Abb. 9.3-60** im spektroskopischen Anhang).

Unter oxidativen Bedingungen werden jedoch kaum neue Absorptionsbanden ersichtlich, lediglich ein kleines Maximum bei 415 nm. Somit besitzt scheinbar nur das gebildete Porphycen-Radikalnanion eine eindeutige optische Signatur.

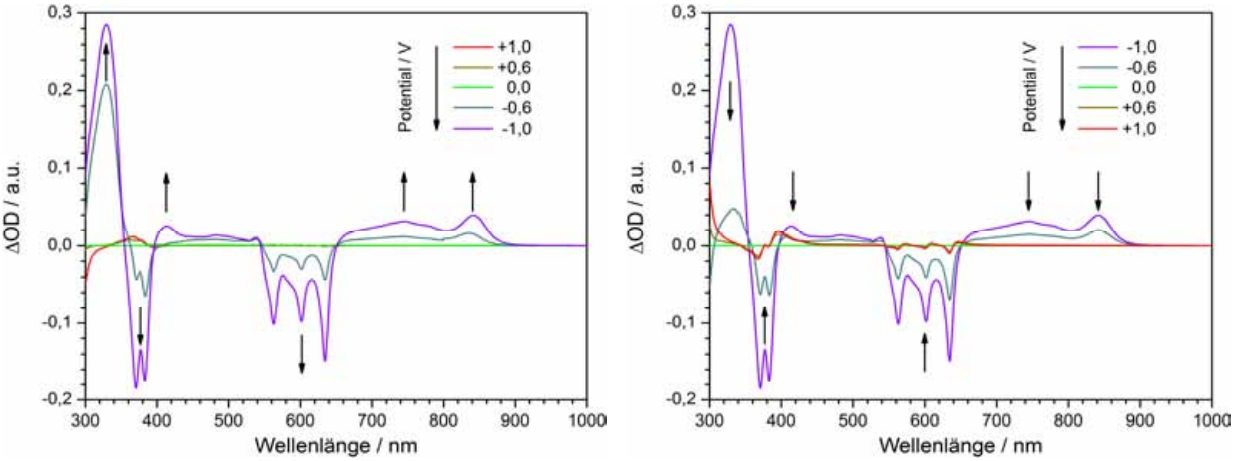


Abb. 7.5-17: *Differentielle Spektren der UV/Vis-NIR-Absorption-Spektroelektrochemie-Messung einer TPrPc Lösung in THF mit $N(tBu)_4PF_6$ (0,1 M) mit Aggregaten (Zyklus 2) unter reduktiven Bedingungen (links) und oxidativen (rechts).*

Werden hingegen die differentiellen Spektren des 2. Redoxzyklus und des 5. Redoxzyklus miteinander verglichen, so ergeben sich deutliche Unterschiede zu den zuvor beschriebenen Absorptionssignaturen (siehe **Abb. 7.5-18**).

So sind unter reduktiven Bedingungen die Absorptionsmaxima bei 480 nm, 540 nm sowie 840 nm im 5. Redoxzyklus nicht mehr präsent und auch die Maxima bei 330 nm und 415 nm sind von der Absorbanz deutlich geringer gegenüber dem zweiten Redoxzyklus.

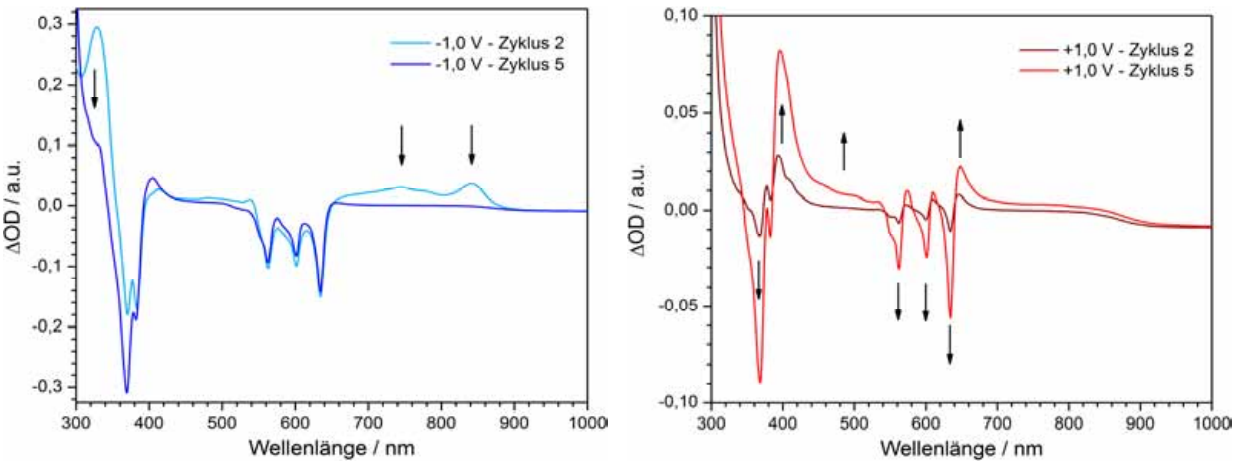


Abb. 7.5-18: *Optische Signaturen des TPrPc unter reduktiven Bedingungen im Redoxzyklus 2 und 5 (links) und unter oxidativen Bedingungen im Redoxzyklus 2 und 5 (rechts).*

Spezies	Extrema	Absorptionsbanden / nm		
		TPrPc	TPPc	TtBPPc
$(Pc)_n^{\bullet-}$	Max	329	331	331
Pc	Min	370	376	378
Pc	Min	383	392	394
Pc $^{\bullet-/+}$	Max	415	455	460
Pc $^{\bullet-/+}$	Max	482	478	482
Pc $^{\bullet-/+}$	Max	538	515	555
Pc	Min	563	585	590
Pc	Min	601	625	630
Pc	Min	635	656	660
$(Pc)_n^{\bullet-}$	Max	745	777	785
$(Pc)_n^{\bullet-}$	Max	840	880	885

Tab. 7.5-10 *Zusammenfassung der Daten der UV/Vis-NIR-Absorption-Spektroelektrochemie-Messung der Porphycen Lösungen in THF mit $N(tBu)_4PF_6$ (0,1 M) vs. Ag-Draht.*

Des Weiteren kann beobachtet werden, dass unter oxidativen Bedingungen die differentiellen Spektren des 5. Redoxzyklus neue intensivere Absorptionsmaxima bei 395 nm und 650 nm sowie eine breitere Signatur zwischen 440 und 530 nm auftreten. Auch die Halbwertsbreiten der Absorptionsbanden verringern sich und zeigen jetzt eine Feinstruktur auf. Ähnliche Beobachtung können auch für das TtBPPc gemacht werden, jedoch nicht für das TPPc.

Zur Verdeutlichung der beschriebenen Änderungen der Absorbanzen über die Zeit sind in **Abb. 7.5-19** für das TPrPc und im spektroskopischen Anhang in **Abb. 9.3-61** für das TPPc sowie **Abb. 9.3-62** für das TtBPPc die Potentialabhängigkeiten von einigen Absorptionsbanden über 5 Redoxzyklen zwischen +1,0 und -1,0 V vs. Ag dargestellt.

Schlussfolgernd aus den gegebenen Beobachtungen kann gesagt werden, dass zu Beginn der UV/Vis-NIR-Absorption-Spektroelektrochemie Messung das TPrPc als Aggregat vorliegt. Analog zu den Ergebnissen der elektrochemischen Messungen könnten diese H-Aggregate sehr leicht reduziert werden und sie stabilisieren zusätzliche negative Ladungen. Die anfangs gebildete optische Signatur mit dem markanten Absorptionsmaximum bei 840 nm kann demnach dem Radikalanion des Aggregats $(Pc)_n^{-}$*zuzuordnen werden. Das Radikalkation des Aggregats $(Pc)_n^{+}$* verfügt hingegen über keine ausgeprägte optische Signatur.

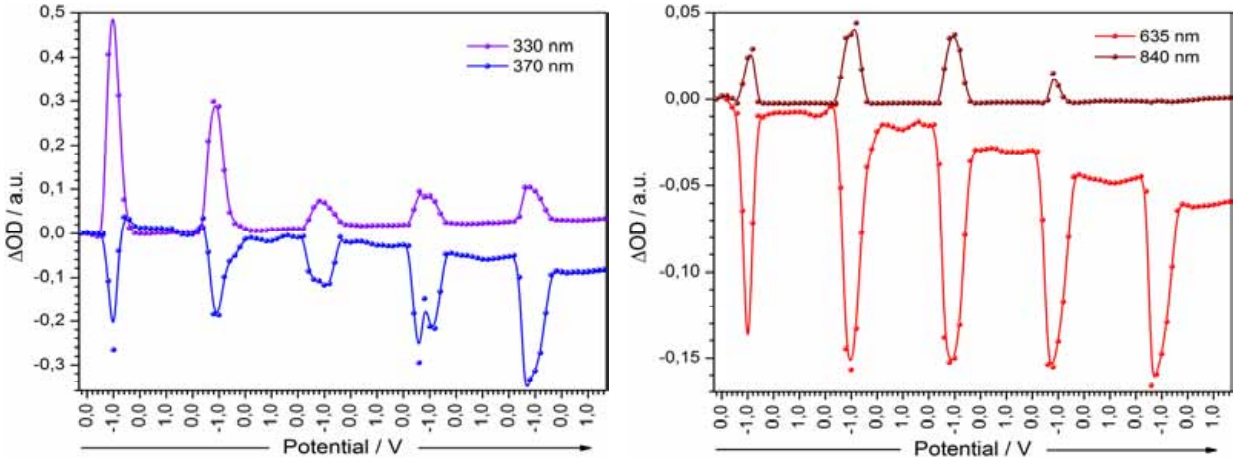


Abb. 7.5-19: *Potentialabhängigkeit von Absorptionsbanden der UV/Vis-NIR-Absorption-Spektroelektrochemie-Messung einer TPrPc Lösung in THF mit $N(tBu)_4PF_6$ (0,1 M) über 5 Zyklen zwischen +1,0 und -1,0 V vs. Ag-Draht.*

Im Verlauf der 5 elektrochemischen Redoxzyklen werden die H-Aggregate aufgrund Coulomb-Abstoßungen aufgebrochen und die zuvor ersichtliche Signatur des Radikalanions der Aggregate wird zurückgebildet. Ein neues Absorptionsprofil kann ab dem 3. Redoxzyklus beobachtet werden, dass der kleineren Aggregate und zum Teil das der Monomere zugeordnet werden kann. So wird im 5. Redoxzyklus eine eindeutige optische Signatur für das gebildete Radikalkation ersichtlich, jedoch nicht mehr für das Radikalanion.

7.5.2 Das Nanohybridsystem: CoMoCat/Tetra-Propyl-Porphycen

Aus der Literatur sind bereits einige Donor-Akzeptor-System bekannt, in denen Porphycen Derivate eine wichtige Rolle spielen.[223]-[225] So wurde 1999 von D'Souza *et al.* ein sich selbstausbildender C_{60}-Porphycen-Komplex beschrieben, in dem das Fulleren als Elektronenakzeptor und das Porphycen als Donor fungierten.[226] Der Schwerpunkt der Porphycen-Forschung lag bisher jedoch bei biomedizinischen Anwendungen wie beispielsweise der photodynamischen Therapie.[195],[196] Aufgrund ihrer photophysikalischen und elektrochemischen Eigenschaften weisen sie ebenfalls ein großes Potential im Bereich der Materialforschung und Katalyse auf.

Kohlenstoffnanoröhren können mit porphyrinoiden Strukturen, wie Porphyrinen oder Phthalocyaninen Interaktionen über π-π-Wechselwirkungen eingehen. Dadurch werden entsprechende photoaktive Systeme ausgebildet, wie es durch DFT Rechnungen und zahlreiche Literaturquellen bestätigt wurden ist.[141],[227]-[229] So fungieren die SWCNT analog den Fullerenen in solchen Komplexen meist als Elektronenakzeptoren.[230],[231]

Hingegen ist eine erfolgreiche Kombination eines Porphycen Derivates mit einwandigen Kohlenstoffnanoröhren noch nicht in der Literatur beschrieben worden. Dies würde ein äußerst interessantes neuartiges Nanohybridmaterial ergeben, in dem die Eigenschaften der Porphycene mit denen der Nanoröhren kombiniert wären.

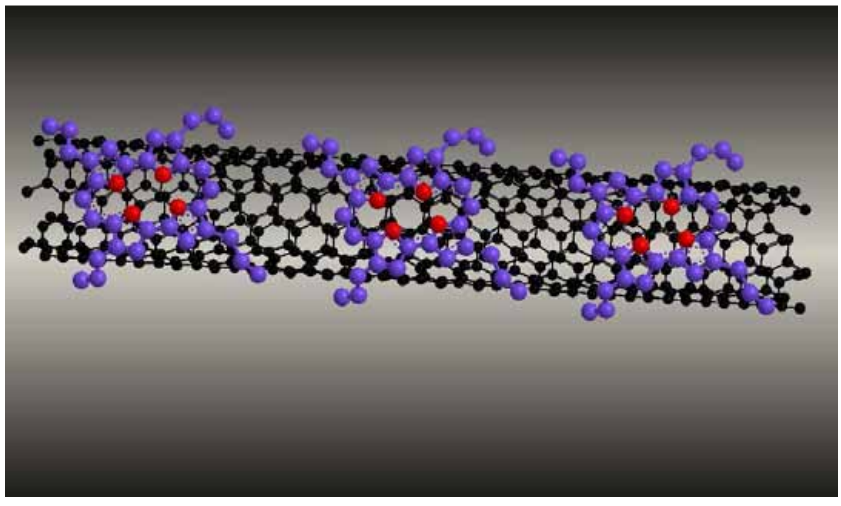


Abb. 7.5-20: *Schematische Darstellung des nicht-kovalent funktionalisierten Nanohybridsystem: SWCNT/Porphycen (CoMoCat/TPrPc).*

Die erfolgreiche Herstellung und Charakterisierung eines ersten SWCNT/Porphycen-Hybridsystems ist somit ein Thema dieser Arbeit und wird im folgenden Unterkapitel detailliert beschrieben. Eine schematische Darstellung dieses SWCNT/Porphycen-Hybrides ist in **Abb. 7.5-20** dargestellt. Als Kohlenstoffausgangsmaterial sind CoMoCat-Nanoröhren verwendet worden, da diese von der Chiralität und vom Durchmesser her sehr gut mit dem aromatischen Ringsystem des Tetra-*n*-Propyl-Porphycens über π–π-Wechselwirkungen interagieren können.[228],[229] Für das Hybridsystem wird das Tetra-*n*-Propyl-Porphycen (TPrPc) verwendet, weil die *n*-Propylketten dieses Derivates die geringsten sterischen Hinderungen aufweisen und das TPrPc über längerlebige angeregte elektronische Zustände mit 10 ns für den Singulett- und bis zu 30 µs für den Triplett Zustand verfügt, was zum einen für eine gute π–π-Wechselwirkung mit den SWCNT notwendig ist und zum anderen für eine photochemische Reaktion mit den Kohlenstoffnanoröhren.[113] Die CoMoCat-Suspension in THF sowie die TPrPc Lösungen in THF und DMF bilden die entsprechenden Referenzsysteme für die Untersuchungen.

7.5.2.1 Rasterkraftmikroskopie

Vor Beginn der spektroskopischen und spektroelektrochemischen Charakterisierung des neuartigen CoMoCat/TPrPc-Nanohybridsystems wird der Grad der Entbündelung der Röhren durch das TPrPc mit Hilfe der AFM Mikroskopie überprüft.

Hierfür ist in **Abb. 7.5-21** (**links**) die AFM Aufnahme einer CoMoCat-(6,5)/TPrPc-Suspension in DMF dargestellt. In dieser Aufnahme ist eine vereinzelte, ca. 1,2 µm lange CoMoCat-Nanoröhre zu sehen. Rechts daneben sind die Höhenprofile abgebildet aus denen der Durchmesser dieser Röhre mit 1,0 nm ablesbar ist. Dieser Wert spiegelt sehr gut die bekannte Durchmesserverteilung des CoMoCat-(6,5)-Ausgangsmaterials wieder.[109]

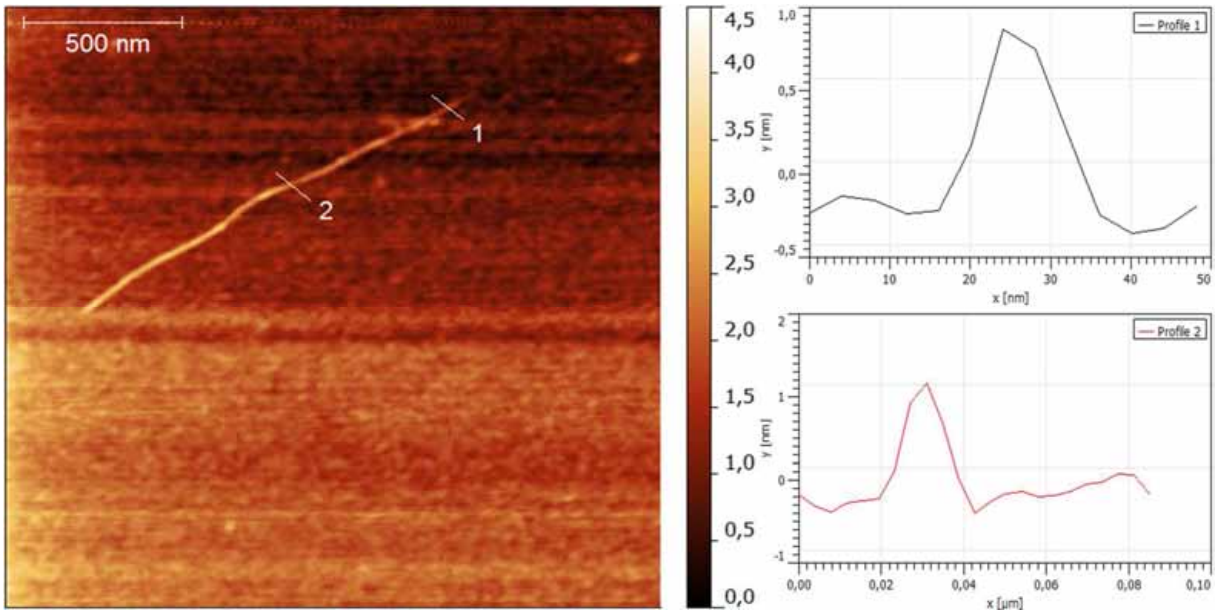


Abb. 7.5-21: *AFM Aufnahme (links) und die zugehörigen Höhenprofile (rechts) einer CoMoCat-(6,5)/TPrPc-Suspension in DMF.*

Schlussfolgernd aus dem AFM-Bild und der Höhenprofile in **Abb. 7.5-21** kann gesagt werden, dass das Porphycen offensichtlich eine sehr gute Entbündelung der CoMoCat-SWCNT bewirkt. Dies wiederum lässt auf eine starke Wechselwirkung des TPrPc mit den Nanoröhren schließen und sollte sich dementsprechend in den elektronischen und optischen Eigenschaften beider Verbindungen widerspiegeln.

7.5.2.2 Stationäre Spektroskopie

Eine sehr gute Entbündelung der Röhren konnte bereits mittels AFM aufgezeigt werden, wodurch die auftretenden Änderungen in den optischen Spektren auf die Wechselwirkungen zwischen dem Porphycen und den CoMoCat-SWCNT zurückgeführt werden können. Die Bestimmung der Art und Weise sowie der Stärke der Wechselwirkungen innerhalb des Nanohybridmaterials erfolgt mit Hilfe verschiedener stationärer wie auch zeitaufgelöster spektroskopischer Methoden.

7.5.2.2.1 Ramanspektroskopie

Erste Einblicke in die Art der Wechselwirkungen zwischen den Molekülspezies können via Ramanspektroskopie anhand von markanten Bandenformen sowie die Verschiebungen der Bandenmaxima erhalten werden. Des Weiteren können Aussagen bezüglich der Erzeugung neuer Defektzentren in Form von sp^3-Kohlenstoffen im π-System der Röhren getroffen werden, was für die spätere optische Spektroskopie von Interesse ist.

In **Abb. 7.5-22** und **Abb. 7.5-23** sind die Ramanspektren der CoMoCat/TPrPc-Systeme sowohl als Filme wie auch als Suspensionen dargestellt. Ergänzend dazu sind im spektroskopischen Anhang in **Abb. 9.3-63, Abb. 9.3-64** für die Filme und in **Abb. 9.3-65, Abb. 9.3-66** für die Suspensionen die Vergrößerungen der RBM Regionen und der HEM Bereiche für eine bessere Verdeutlichung der Änderungen in den Ramansignalen und Bandenformen abgebildet. In den Tabellen **Tab. 7.5-11** und **Tab. 7.5-12** sind jeweils die erhaltenen charakteristischen Zahlenwerte der CoMoCat/TPrPc-Filme sowie der Suspensionen aufgelistet.

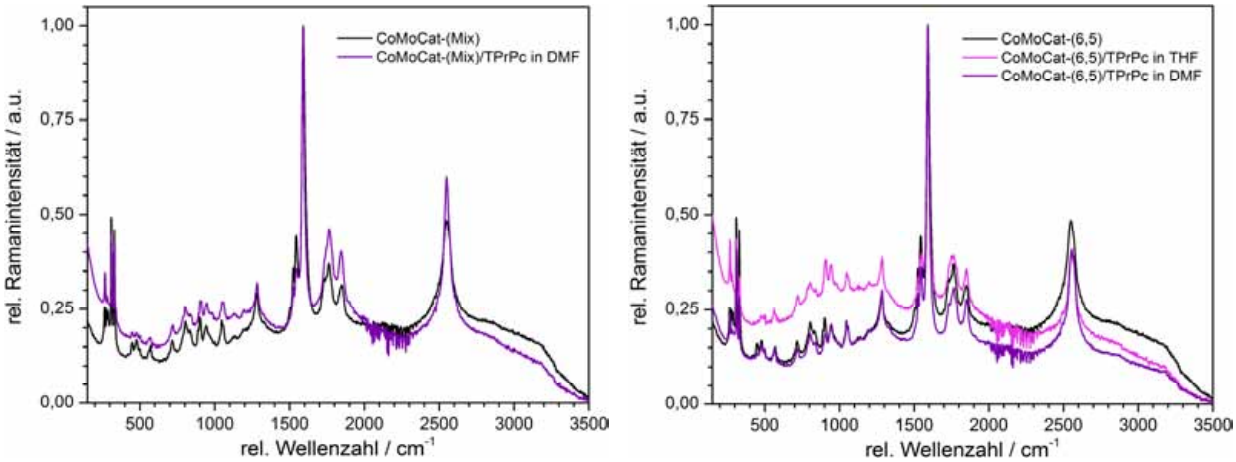


Abb. 7.5-22: *FT-Ramanspektren (λ_{Ex} = 1064 nm) der Filme CoMoCat-(Mix)/ TPrPc (links) und CoMoCat-(6,5)/TPrPc (rechts).*

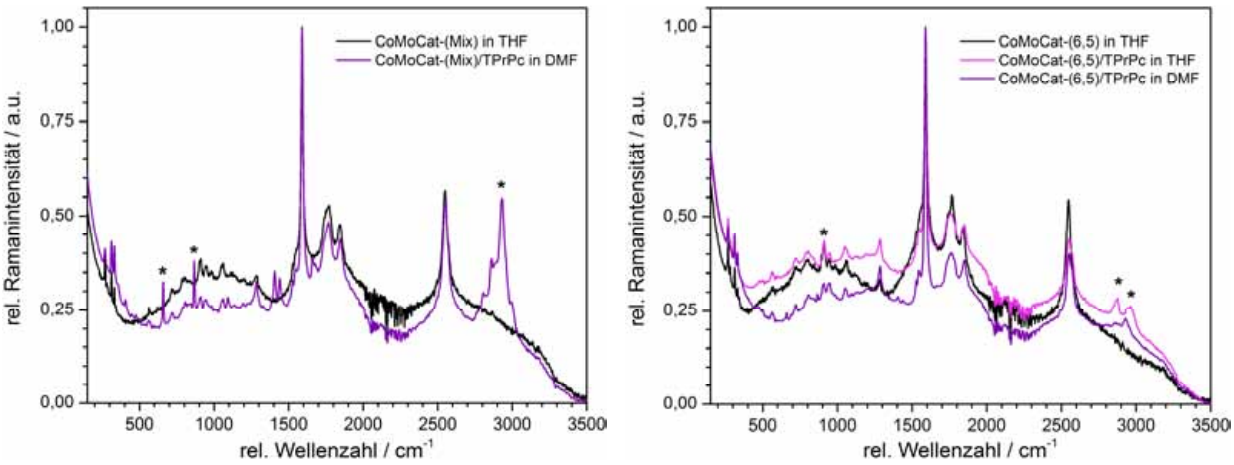


Abb. 7.5-23: *FT-Ramanspektren (λ_{Ex} = 1064 nm) der Suspensionen CoMoCat-(Mix)/ TPrPc (links) und CoMoCat-(6,5)/TPrPc (rechts) in THF und DMF (*Lösungsmittel).*

Anhand der Abbildungen werden klare Unterschiede der CoMoCat/TPrPc-Proben gegenüber den Referenzen CoMoCat-Feststoff und CoMoCat in THF ersichtlich. Zum einen treten Verschiebungen der Ramansignale sowohl in der RBM Region als auch im Bereich der HEM von bis zu 2 cm^{-1} auf und zum anderen verändern sich die Ramanbandenformen der Hybride und die FWHM.

SWCNT	$\tilde{\nu}$ (RBM) / cm^{-1}	d_{SWCNT} / nm	(n,m) [117]	$\tilde{\nu}$ (D) / cm^{-1}	$\tilde{\nu}$ (BWF/G^+) / cm^{-1}	D:G^+
CoMoCat-(Mix)/ TPrPc in DMF (Film)	268	0,89	(7,6)	1283	1528	1:5,6
	281	0,83	(7,5)		1548	(0,177)
	311	0,75	(6,5)			
	332	0,70	(6,4)		1590	
CoMoCat-(6,5)/ TPrPc in THF (Film)	268	0,89	(7,6)	1285	1528	1:5,5
	282	0,83	(7,5)		1548	(0,180)
	311	0,75	(6,5)			
	332	0,70	(6,4)		1590	
CoMoCat-(6,5)/ TPrPc in DMF (Film)	268	0,89	(7,6)	1285	1527	1:6,0
	281	0,83	(7,5)		1548	(0,166)
	311	0,75	(6,5)			
	332	0,70	(6,4)		1590	

Tab. 7.5-11 *Übersicht über die Ramandaten (λ_{Ex} = 1064 nm) der Filme aus den Suspensionen: CoMoCat/TPrPc in THF und DMF.*

SWCNT	$\tilde{\nu}$ (RBM) / cm^{-1}	d_{SWCNT} / nm	(n,m) [117]	$\tilde{\nu}$ (D) / cm^{-1}	$\tilde{\nu}$ (BWF/G^+) / cm^{-1}	$D:G^+$
CoMoCat-(Mix)/ TPrPc in DMF	267	0,89	(7,6)	1285	1528	1:7,1
	282	0,83	(7,5)		1547	(0,141)
	312	0,75	(6,5)			
	331	0,70	(6,4)		1590	
CoMoCat-(6,5)/ TPrPc in THF	268	0,89	(7,6)	1285	1528	1:6,4
	281	0,83	(7,5)		1550	(0,156)
	312	0,75	(6,5)			
	332	0,70	(6,4)		1589	
CoMoCat-(6,5)/ TPrPc in DMF	268	0,89	(7,6)	1285	1528	1:5,8
	281	0,83	(7,5)		1550	(0,172)
	312	0,75	(6,5)			
	332	0,70	(6,4)		1589	

Tab. 7.5-12 *Übersicht über die Ramandaten (λ_{Ex} = 1064 nm) der Suspensionen: CoMoCat/TPrPc in THF und DMF.*

All diese Veränderungen in den Ramansignale sowie das nicht Auftreten einer Fluoreszenz der Röhren in den Suspensionen sind erste Hinweise für eine relativ starke elektronische Wechselwirkung, welche in einer ähnlichen Form für das System CoMoCat/Perylen beobachtet werden konnte. Um dies verifizieren zu können, werden in **Abb. 7.5-24** die 2D-Banden der Referenzen sowie CoMoCat/PDI und CoMoCat/TPrPc gegenübergestellt.

Es werden auch hier klare Verschiebungen gegenüber den Referenzen beobachtet, was für eine Dotierung der SWCNT sprechen könnte.[98][99] Jedoch ist die gegebene Bandenform der CoMoCat/TPrPc-Systeme nicht gleich denen der CoMoCat/PDI. Hinzu kommen die Verschiebungen der Ramansignale der G^- Banden, die in den CoMoCat/TPrPc-Hybriden viel stärker zu größeren Wellenzahlen verschoben sind als im CoMoCat/PDI-System.

Schlussfolgernd daraus könnten die CoMoCat-Nanoröhren in den CoMoCat/TPrPc-Hybridsystemen einer n-Dotierung unterliegen, so dass diese eine partielle negative Ladung aufweisen, wohingegen das TPrPc formell in seiner oxidierten Form vorliegt. Durch diese negative Ladung ergeben sich entsprechend neue Resonanzbedingungen woraus die Unterschiede in den Ramansignalen resultieren.

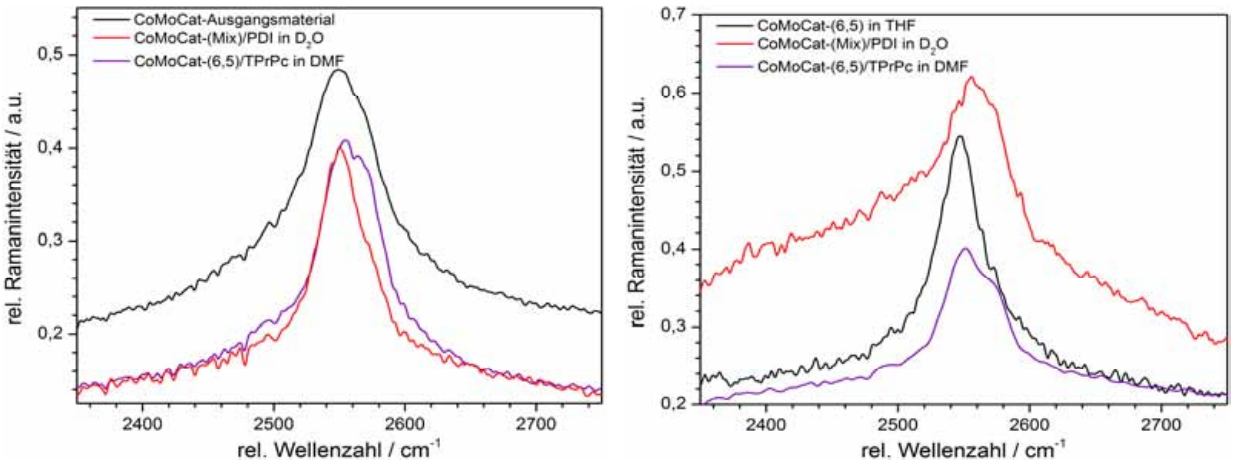


Abb. 7.5-24: *Vergleich der 2D Ramanbanden (λ_{Ex} = 1064 nm) der Filme CoMoCat und CoMoCat/PDI bzw. TPrPc (links) sowie der Suspensionen: CoMoCat in THF und CoMoCat/PDI bzw. TPrPc (rechts).*

7.5.2.2.2 UV/Vis-NIR-Absorptionsspektroskopie

Für eine Bestätigung der Überlegungen aus den Ramanmessungen sind die optischen Eigenschaften der CoMoCat/TPrPc-Proben zuerst mittels UV/Vis-NIR-Absorptionsspektroskopie überprüft worden. Im Folgenden werden noch weitere optische Spektroskopieverfahren angewendet, um die vermutete Grundzustandswechselwirkung zu bestätigen oder zu widerlegen.

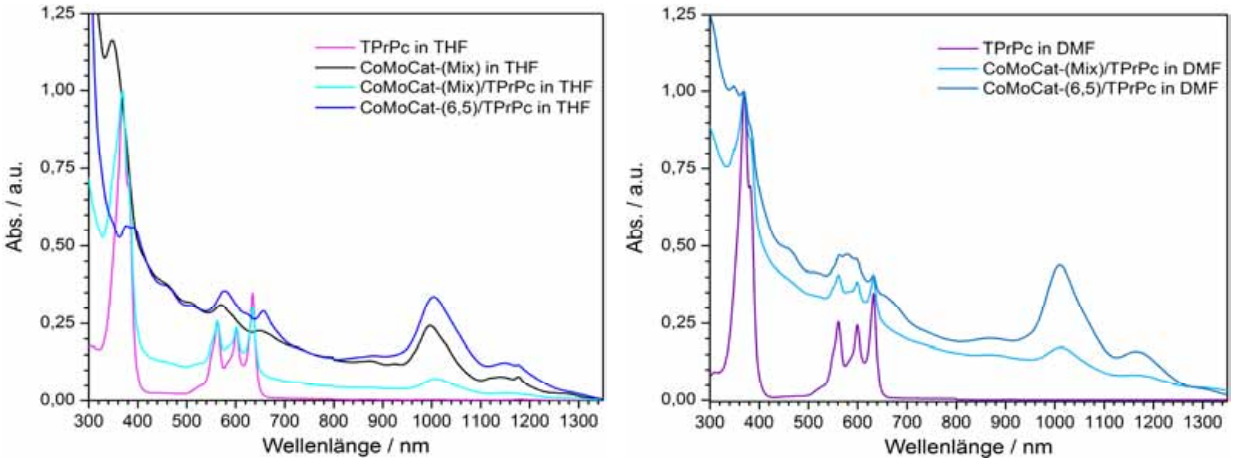


Abb. 7.5-25: *Vergleich der normierten UV/Vis-NIR-Absorptionsspektren der Suspensionen: CoMoCat/TPrPc in THF (links) und DMF (rechts).*

In **Abb. 7.5-25** sind die auf die Soret-Banden normierten UV/Vis-NIR-Absorptionsspektren dargestellt. Der Grund für die Normierung auf diese Bande ist die bessere Vergleichbarkeit der Spektren untereinander bezüglich den Verschiebungen der Absorptionsmaxima und möglicher Unterschiede in den Absorbanzen der Röhren und Q-Banden des TPrPc. Im spektroskopischen Anhang sind in **Abb. 9.3-67** und **Abb. 9.3-68** erneut die Vergrößerungen des Vis und NIR Bereiches abgebildet. Des Weiteren sind in **Tab. 7.5-13** die Absorptionsmaxima der CoMoCat/TPrPc-Proben gegenübergestellt.

Es wird klar erkennbar, dass sowohl die Absorptionsbanden der SWCNT als auch die des TPrPc gegenüber den Referenzen aber auch zueinander verschoben sind. Diese Verschiebung kann nicht auf Bündel zurückgeführt werden, weil dies bereits durch AFM überprüft worden ist und eben auch Verschiebungen der Absorptionsbanden des TPrPc ersichtlich werden. So sind diese Banden hypsochrom um bis zu 3 nm verschoben, welche durch eine Wechselwirkung mit den CoMoCat-SWCNT entstehen. Die Wechselwirkungen bewirken zum einen eine Entbündelung der Röhren und zum anderen ein Aufbrechen der TPrPc H-Aggregate, was die hypsochrome Verschiebung erklärt aber auch wiederum ein Hinweis auf eine elektronische Kommunikation der Spezies beweist. Denn die Absorbanzen der Röhren sind zum Teil nicht nur über 10 nm bathochrom gegenüber der CoMoCat-Referenz in THF verschoben, sondern auch in der Intensität stark verringert, wie dies für CoMoCat-(Mix)/TPrPc ersichtlich wird. Analogien zu dem CoMoCat/PDI-System können auch hier nicht von der Hand gewiesen werden und bekräftigen die getroffenen Überlegungen aus den Ramanmessungen.

Abs.	d_{SWCNT} / nm	$\lambda_{(Mix/TPrPc/THF)}$ / nm	$\lambda_{(6,5/TPrPc/THF)}$ / nm	$\lambda_{(Mix/TPrPc/DMF)}$ / nm	$\lambda_{(6,5/TPrPc/DMF)}$ / nm
TPrPc	---	369	377	370	369
TPrPc	---	380	392	382	382
TPrPc	---	563	---	561	563
TPrPc	---	602	---	599	598
TPrPc	---	635	---	631	631
$S_{22}(6,5)$	0,75	---	578	583	579
$S_{22}(7,6)$	0,90	---	657	---	651
$S_{11}(6,5)$	0,75	1010	1004	1010	1010
$S_{11}(7,6)$	0,90	1155	1150	1163	1163

Tab. 7.5-13 *Zusammenfassung der Absorptionsdaten der Suspensionen: CoMoCat/TPrPc in THF und DMF.*

7.5.2.2.3 Fluoreszenzspektroskopie

Neben der Absorption ist die Emission der Röhren aber auch des TPrPc von großem Interesse. So konnte bereits bei dem System CoMoCat/Decyl-Flavin gezeigt werden, dass diese Messungen sehr viele Informationen bezüglich den Wechselwirkungen liefern.

Diesbezüglich sind in **Abb. 7.5-26** die Spektren der Referenzen im Vergleich mit den CoMoCat/TPrPc-Suspensionen in THF und DMF sowohl als Emissions- als auch als Anregungsspektren abgebildet. Aus diesen Spektren gehen ebenfalls klare Änderungen in den Intensitäten und den Bandenformen hervor. So ist die Emissionsbande bei 605 nm nicht in den Emissionspektren der CoMoCat/TPrPc-Suspensionen enthalten und die Intensitäten sind zum Teil erheblich reduziert (siehe **Tab. 7.5-14**). Bei einer genauen Betrachtung werden auch leichte hypsochrome Verschiebungen von 2 nm für die DMF-Suspensionen ersichtlich.

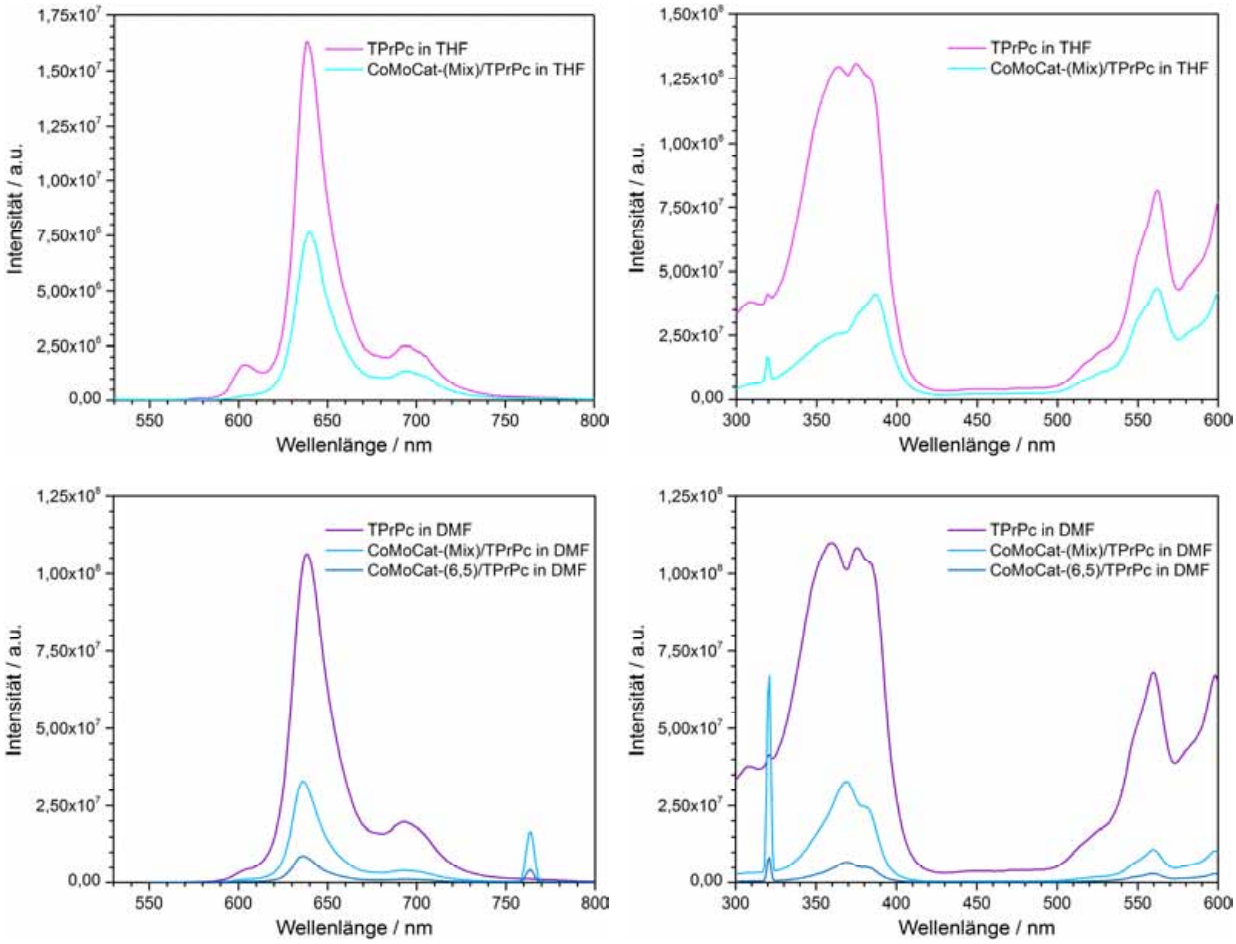


Abb. 7.5-26: *Emissionsspektren im Vis-Bereich (λ_{Ex} = 380 nm) der Suspensionen: CoMoCat/TPrPc in THF und DMF (links) und Anregungsspektren (λ_{Em} = 640 nm) (rechts).*

LM	λ_{TPrPc} / nm	I_{TPrPc} / CPS	$\lambda_{(Mix)/TPrPc}$ / nm	$I_{(Mix)/TPrPc}$ / CPS	$\lambda_{(6,5)/TPrPc}$ / nm	$I_{(6,5)/TPrPc}$ / CPS
THF	604	$1{,}65 \times 10^6$	---	---	---	---
THF	639	$1{,}65 \times 10^7$	640	$7{,}65 \times 10^6$	---	---
THF	694	$2{,}50 \times 10^6$	695	$1{,}35 \times 10^6$	---	---
DMF	606	$4{,}62 \times 10^6$	---	---	---	---
DMF	638	$1{,}06 \times 10^8$	636	$3{,}30 \times 10^7$	636	$8{,}70 \times 10^6$
DMF	694	$1{,}98 \times 10^7$	692	$4{,}08 \times 10^6$	692	$1{,}10 \times 10^6$

Tab. 7.5-14 *Zusammenfassung der Vis-Emissionsdaten (λ_{Ex} = 405 nm) der Suspensionen: CoMoCat/TPrPc in THF und DMF.*

Zudem zeigen die Anregungsspektren im Bereich der optischen Übergänge der Soret-Banden ein anderes Bandenprofil auf als dies für die Referenzlösung zu beobachten ist.

Diese Änderungen in den Bandenprofilen sind analog zu den Absorptionsspektren Effekte, die auf die Wechselwirkungen mit den SWCNT zurückzuführen sind. Dadurch werden die TPrPc H-Aggregate aufgebrochen und die Monomer-Emissionen werden ersichtlich. Dennoch werden die Intensitäten dieser Emissionen nicht erhöht, sondern sind stark vermindert (siehe **Tab. 7.5-14**). Grund hierfür ist eine starke elektronische Wechselwirkung mit den Röhren.

Neben der Emission des TPrPc im sichtbaren Spektralbereich sind auch die Emissionscharakteristika im NIR von großem Interesse. In diesem Bereich kann die Phosphoreszenz des TPrPc beobachtet werden und die Fluoreszenz der CoMoCat-Nanoröhren.

Hierfür sind in **Abb. 7.5-27** die 2D Projektion der CoMoCat-(Mix)/TPrPc-Suspension in THF wie auch die normierten NIR Emissionsspektren der CoMoCat/TPrPc-Suspensionen abgebildet.

Für die CoMoCat-(Mix)/TPrPc-Suspension in THF wird eine Phosphoreszenz zwischen 850 und 1000 nm beobachtet aufgrund eines leichten Überschusses an TPrPc in dieser Probe. Diese Phosphoreszenz überlagert zum Teil die stark gelöschte Emission der CoMoCat-SWCNT.

Hingegen waren die Konzentrationen an freiem TPrPc in den anderen Proben viel geringer, wodurch die Emissionsprofile der Röhren für die DMF-Suspensionen detektiert werden konnten. In **Tab. 7.5-15** sind die erhaltenen Werte der Emissionsmaxima zum einen mit einer Laseranregung (676 nm, Kr-Laser) und zum anderen mit der XBO-Lampe aufgelistet.

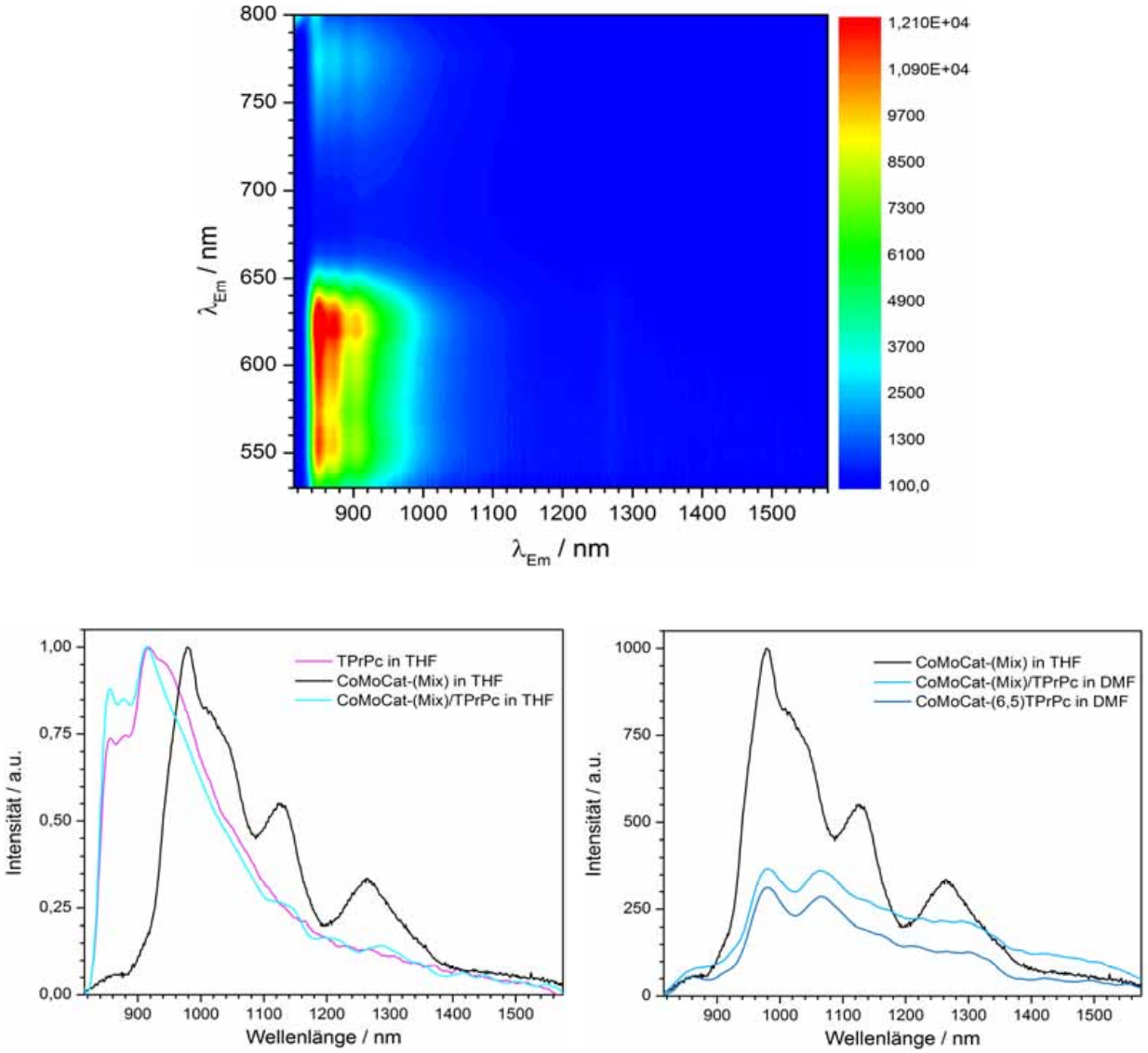


Abb. 7.5-27: *2D Projektion der 3D NIR-Emissionsmessung der CoMoCat-(Mix)/ TPrPc-Suspension in THF (oben) und normierte NIR-Emissionsspektren mit Lampenanregung (λ_{Ex} = 676 nm) von CoMoCat-(Mix)/ TPrPc in THF (unten links) und DMF (unten rechts).*

Anhand der Spektren wie auch der Werte der Tabelle **Tab. 7.5-15** wird abermals die bestehende starke elektronische Kommunikation der Molekülspezies innerhalb des gebildeten Nanohybrides erkennbar. So sind die Emissionsintensitäten der Röhren gegenüber der Referenz stark gelöscht und die Maxima bathochrom zwischen 10 und 30 nm verschoben.

Ex	(n,m)	d_{SWCNT} / nm	$\lambda_{(Mix)/TPrPc/THF}$ / nm	$\lambda_{(Mix)/TPrPc/DMF}$ / nm	$\lambda_{(6,5)/TPrPc/DMF}$ / nm
Laser	TPrPc	---	855	855	855
Laser	TPrPc	---	912	---	---
Laser	(6,5)	0,75	---	975	977
Laser	(7,5)	0,83	---	1028	1057
Laser	(7,6)	0,90	1156	1155	1153
Lampe	TPrPc	---	855	---	---
Lampe	TPrPc	---	915	---	---
Lampe	(6,5)	0,75	---	980	980
Lampe	(7,5)	0,83	---	1065	1065
Lampe	(7,6)	0,90	1131	1140	1160

Tab. 7.5-15 *Zusammenfassung der NIR-Emissionsdaten (λ_{Ex} = 676 nm) der Suspensionen: CoMoCat/TPrPc in THF und DMF.*

Ein Vergleich mit der CoMoCat/PDI-Suspension zeigt auch hier eine klare Gemeinsamkeit in den beobachteten Änderungen der Emissionseigenschaften der Röhren auf und verdeutlicht mit dieser Messmethode eine mögliche elektronische Grundzustandswechselwirkung des TPrPc mit den CoMoCat-Nanoröhren.

7.5.2.3 Zeitaufgelöste Spektroskopie

7.5.2.3.1 Zeitkorreliertes Einzel-Photonen-Zählen – TCSPC

Für eine Bestätigung einer elektronischen Grundzustandswechselwirkung im CoMoCat/TPrPc-Nanohybrid müssen Studien der Suspensionen mittels zeitaufgelöster Spektroskopie durchgeführt werden.

Als erstes erfolgten TCSPC Messungen mit einer 405 nm Laserdiode, um einen Einfluss der Röhren auf die Fluoreszenzlebenszeit des TPrPc zu überprüfen, um den letzten Nachweis des Vorhandenseins von monomeren Strukturen des TPrPc aufgrund einer erfolgreichen Wechselwirkung mit den CoMoCat-SWCNT zu erbringen.

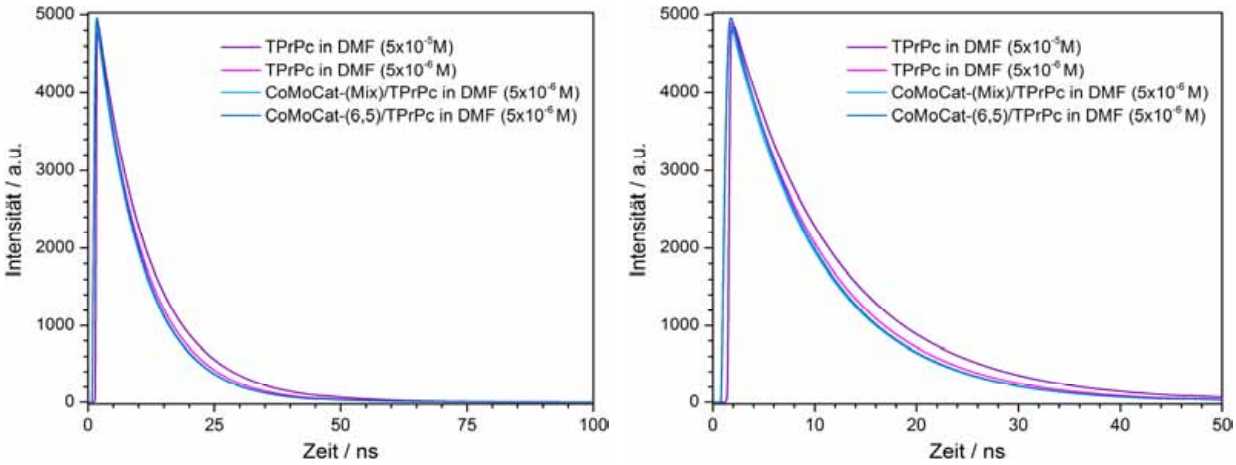


Abb. 7.5-28: *Vergleich der Fluoreszenzkinetiken (λ_{Ex} = 403 nm) bei 640 nm von TPrPc Lösungen in DMF und den Suspensionen: CoMoCat/TPrPc in DMF (links) mit Vergrößerung der Kinetiken (rechts).*

In **Abb. 7.5-28** sind die Fluoreszenzkinetiken der DMF Lösungen und Suspensionen dargestellt und die draus erhaltenen Lebenszeiten aller Suspensionen sind in **Tab. 7.5-16** aufgelistet. Anhand der Abklingkurven sowie der gefitteten Lebenszeiten kann deutlich eine Verkürzung der Fluoreszenzkinetiken des TPrPc in Gegenwart der Röhren beobachtet werden.

Die Begründung hierfür ist analog dem Verdünnungsexperimentes einer TPrPc Lösung in DMF in **Kapitel 7.5.1.2.1** dem Aufbrechen der Aggregate zuzuordnen. Dementsprechend sind die verkürzten Zeiten den kleineren Aggregatsstrukturen bzw. für die CoMoCat-(6,5)/TPrPc-Suspension den Monomeren zu zuordnen. Somit bestätigen die Messungen die angesprochenen Beobachtungen bezüglich des Aggregatsbruches von TPrPc durch die SWCNT der vorherigen Messungen.

Probe	Solvent	λ_{Em} / nm	A(1) / %	τ(1) / ns	A(2) / %	τ(2) / ns	χ^2
(Mix)/TPrPc	THF	640	3,23	4,60	96,7	8,30	1,30
(Mix)/TPrPc	DMF	640	---	---	100	8,50	1,08
(6,5)/TPrPc	THF	640	100	3,30	---	---	1,20
(6,5)/TPrPc	DMF	640	---	---	100	8,50	1,06

Tab. 7.5-16 *Zusammenfassung der Fluoreszenzabklingzeiten der Porphycen Lösungen und der Suspensionen: CoMoCat/TPrPc in DMF.*

7.5.2.3.2 fs transiente Absorptionsspektroskopie (TA)

Für die Klärung der Frage welcher Art die elektronischen Wechselwirkungen zwischen TPrPc und den CoMoCat-SWCNT sind, werden im Folgenden die Spektren von fs transiente Absorptionsmessungen detailliert untersucht. Bis zu diesem Zeitpunkt kann ein photoinduzierter Elektronentransfer mit den Kohlenstoffnanoröhren als Elektronenakzeptoren als Form der elektronischen Kommunikation im Nanohybrid nicht ausgeschlossen werden. Dementgegen steht eine elektronische Grundzustandswechselwirkung mit einer n-Dotierung der CoMoCat-Röhren durch das TPrPc als zweite Möglichkeit der Wechselwirkung.

In **Abb. 7.5-29** und **Abb. 7.5-30** sind die fs TA Spektren im Vis und NIR sowie die Zeitprofile der CoMoCat-(Mix)/TPrPc-Suspensionen mit 387 nm Anregungswellenlänge dargestellt.

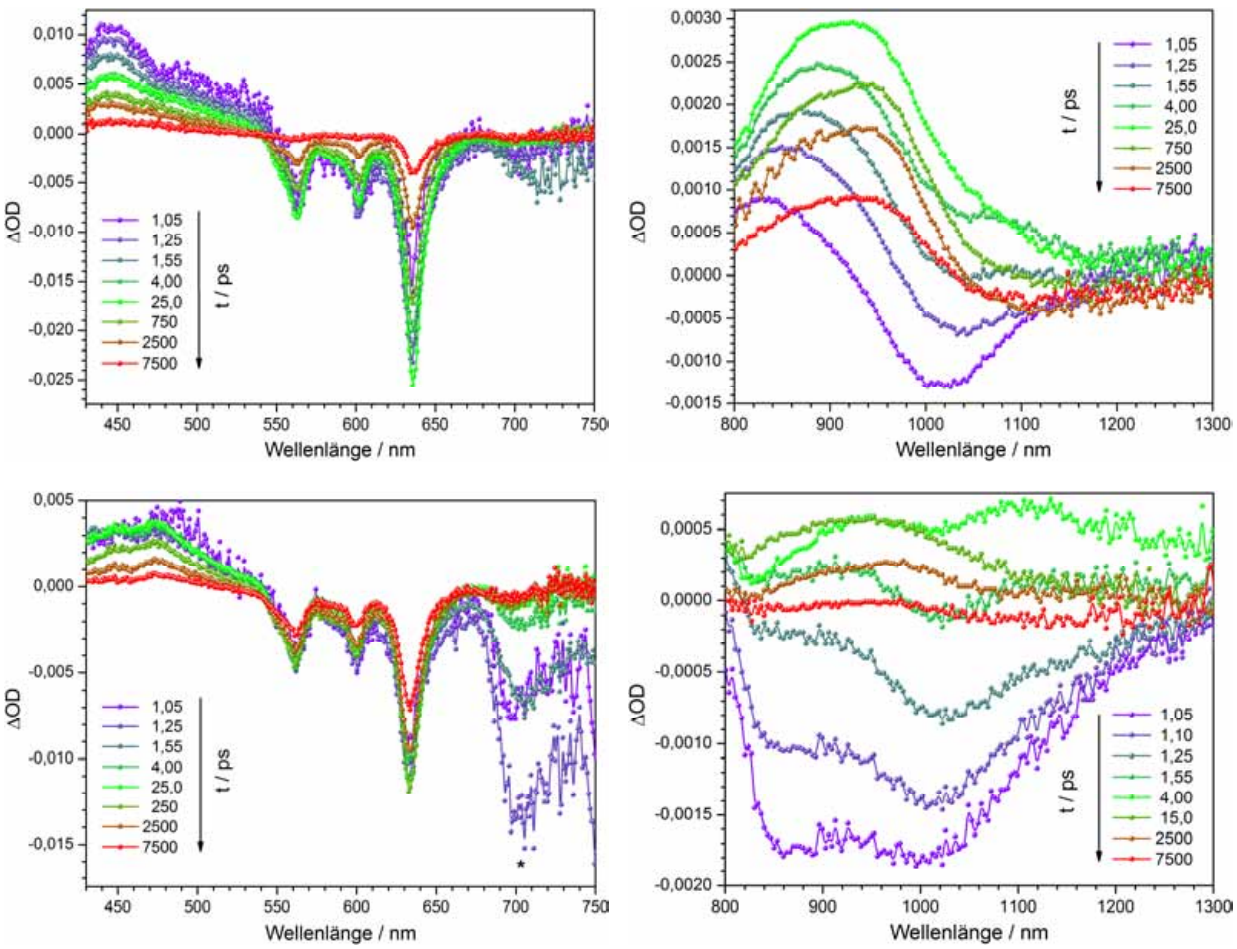


Abb. 7.5-29: *fs transiente Absorptionsspektren (λ_{Ex} = 387 nm, P = 200 nJ) im Vis und NIR der Suspensionen: CoMoCat-(Mix)/TPrPc in THF (oben) und DMF (unten); (* = Lösungsmittelartefakt von DMF).*

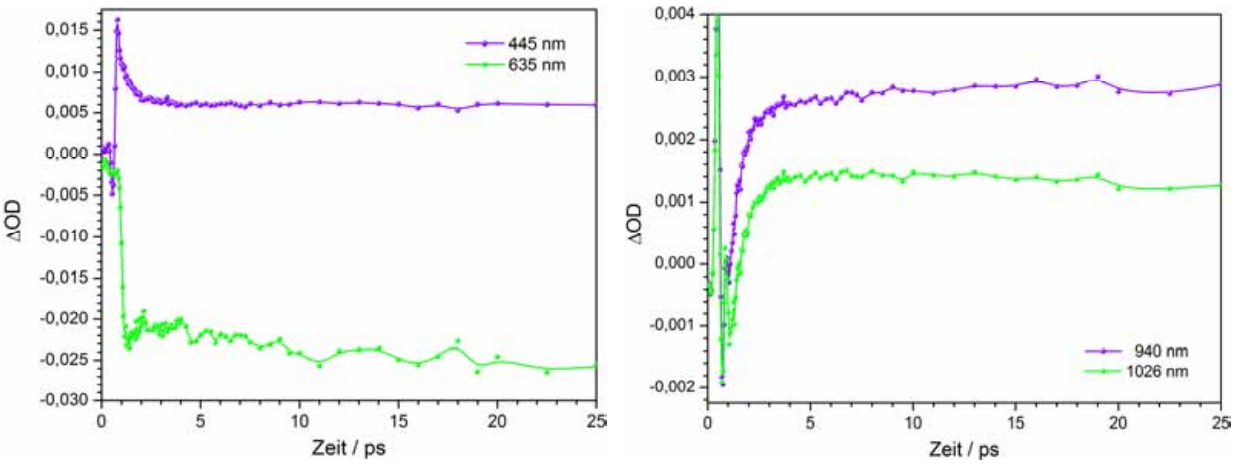


Abb. 7.5-30: *Kinetiken der fs TA Messung (λ_{Ex} = 387 nm, P = 200 nJ) der CoMoCat-(Mix)/ TPrPc-Suspension in THF im Vis (links) und NIR (rechts).*

Die THF-Suspension weist, wie zuvor erwähnt, einen leichten Überschuss an TPrPc auf, weshalb aus den differentiellen fs TA Spektren im sichtbaren Spektralbereich klar die typische Porphycen Signatur ersichtlich werden. Diese zeigen die Transienten zwischen 430 und 500 nm des Singulett-Singulett-Überganges $S_1 \rightarrow S_n$ und dem Anstieg der $T_1 \rightarrow T_n$ Absorption, zusammen mit dem Grundzustandsausbleichen der Q-Bandenabsorptionen zwischen 530 und 670 nm (siehe **Abb. 7.5-29, oben**). Im NIR hingegen bildet sich zuerst ein CoMoCat-typisches Minimum bei 1024 nm aus, welches dem S_{11}-Exziton der (6,5)-Röhre zugehörig ist. Später wird ein breiter Transient zwischen 800 und 1200 nm mit einem Maximum bei 940 nm ersichtlich, der analog dem Transienten im Vis der $T_1 \rightarrow T_n$ Absorption entspricht.

Für die CoMoCat-(Mix)/TPrPc-Suspension in DMF sind die Signale im sichtbaren Spektralbereich nicht ganz so stark ausgeprägt wie für die THF-Suspension, aber dennoch sind sie deutlich dem Porphycen zugehörig (siehe **Abb. 7.5-29, unten**). Jedoch weichen die Spektren im NIR Bereich stärker von der zuvor beschriebenen NIR Signatur der CoMoCat-(Mix)/TPrPc-Suspension in THF ab, weil nicht so viel freies Porphycen in dieser Suspension enthalten ist. So bildet sich anfangs bei 1015 nm das CoMoCat-typische Minimum des S_{11}-Exzitons aus, das jedoch sehr schnell deaktiviert wird, so dass im Spektrum ein sehr breiter Transient mit einem Maximum bei 940 nm ersichtlich wird.

Abb. 7.5-30 zeigt die Zeitprofile der CoMoCat-(Mix)/TPrPc-Suspension in THF in einem Zeitfenster zwischen 0 ps und 10 ps. Im spektroskopischen Anhang in **Abb. 9.3-69** sind ergänzend dazu die Zeitprofile über den gesamten zeitlichen Messbereich von 7750 ps dargestellt. Alle multiexponentiell gefitteten Zeiten für das System CoMoCat-(Mix)/TPrPc sind in **Tab. 7.5-17** aufgelistet.

Suspension	λ / nm	τ(1) / ps	τ(2) / ps	τ(3) / ps	τ(4) / ps	τ(5) / ps [7]	χ^2
CoMoCat-(Mix)/ TPrPc in THF	445	0,53	2,39	---	104	**X**	0,98
	635	0,49	0,48	4,27	102	**X**	0,99
	940	---	0,51	4,25	103	**X**	0,99
	1026	---	0,54	4,21	106	**X**	0,99
CoMoCat-(Mix)/ TPrPc in DMF	475	0,21	2,43	---	105	**X**	0,99
	633	0,22	0,76	4,05	102	**X**	0,98
	940	---	0,81	4,11	101	**X**	0,99
	1015	---	0,77	4,07	104	**X**	0,99

Tab. 7.5-17 *Abklingzeiten der Zeitprofile der fs TA-Messung (λ_{Ex} = 387 nm, P = 200 nJ) der CoMoCat-(Mix)/TPrPc-Suspensionen in THF und DFM.*

Anhand dieser Zeitprofile konnten insgesamt fünf unterschiedliche Zeitkomponenten der Dynamiken bestimmt werden. Erneut muss jedoch eine Differenzierung zwischen den betrachteten Signalen vorgenommen werden, weil die stattfindenden Deaktivierungsprozesse der Dynamiken zum Teil sehr unterschiedlichen Ursprungs sind, aber auch das Lösungsmittel einen Einfluss ausübt.

Zuerst werden die Dynamiken der CoMoCat-(Mix)/TPrPc-Suspension in THF betrachtet. Der Transient bei 445 nm ist dem freien Porphycen zugehörig und weist zu Beginn eine sehr kurzlebig Komponente mit 0,53 ps auf und beschreibt die intramolekularen Schwingungsrelaxationen. Die zweite Komponente mit 2,4 ps ist ausschließlich Bestandteile der Abklingdynamik des $S_1 \rightarrow S_n$ Überganges und kann somit der inneren Umwandlung des S_n Zustandes in einen vibronisch höheren Zustand des S_1 zugewiesen werden. Die Abklingzeit *τ(4)* ist mit ca. 103 ± 2ps in allen Kinetiken enthalten. Sie kann den intermolekularen Prozessen der vorhandenen H-Aggregate und freien Porphycen zugeordnet werden, weil deren Signale auch Bestandteil der anderen Absorptionsbanden sind. Die nicht bestimmbare und langlebigste Abklingzeit ist das Intersystem Crossing der vorhandenen Aggregate und des freien Porphycens, woraus sich die Triplett-Signaturen mit dem Anstieg der $T_1 \rightarrow T_n$ Absorption bei 455 nm und 940 nm ergeben (siehe **Tab. 7.5-17**).

Werden hingegen die Dynamiken des Grundzustandsbleichens der Q-Banden und die der S_{11}-Exzitonen betrachtet, so ergeben sich andere Abklingzeiten der Zeitprofile.

[7] Aufgrund der technischen Grenzen dieses verwendeten Messaufbaus kann an Hand der erhaltenen Daten die langlebige Komponente der Kinetiken nicht genau bestimmt werden.

Für das Grundzustandsbleichen der Q-Banden kann die erste sehr kurzlebige Komponente mit 0,49 ps ebenfalls der intramolekularen Schwingungsrelaxationen zugeordnet werden. Die zweite sehr kurzlebige Zeit mit 0,48 ps ist ein Bildungsprozess eines neuen Zustandes und damit nicht Bestandteil der Dynamik des freien Porphycens. Daran anschließend erfolgt wieder eine Abklingdynamik dieses gebildeten Zustands mit 4,27 ps. Die zwei weiteren enthaltenen langlebigen Kinetiken sind bereits zuvor für den $S_1 \rightarrow S_n$ Übergang beschrieben worden. Die Dynamik der S_{11}-Exzitonen beinhaltet auch eine sehr kurzlebige Komponente mit 0,54 ps. Diese wird jedoch nicht der intramolekularen Schwingungsrelaxationen zugeordnet sondern ist ebenfalls ein Bildungsprozess dem eine erste Abklingdynamik mit 4,21 ps sowie zwei weitere langlebigere Deaktivierungsprozesse folgen (siehe **Tab. 7.5-17**).

Schlussfolgernd daraus kann angenommen werden, dass diese zwei Kinetiken mit 0,5 ps einen gemeinsamen Bildungsprozess und mit 4, 25 ps einen Deaktivierungsprozess beschreiben. Genauer gesagt bezieht sich die kürzere Bildungskinetik bei dem stattfindenden photoinduzierten Elektronentransferprozess auf die Ladungstrennung mit einer Geschwindigkeitskonstante (k_{CS}) von 2,00 x 10^{12} s^{-1} wohingegen die Ladungsrekombination innerhalb von 4,25 ps erfolgt und sich somit eine Geschwindigkeitskonstante für die Ladungsrekombination (k_{CR}) von 2,35 x 10^{11} s^{-1} ergibt. Nahezu identische Werte konnten bereits für die gleichen Prozesse für das CoMoCat-(Mix)/PDI-Hybrid bestimmt werden und bestätigen damit die elektronische Grundzustandswechselwirkung zwischen TPrPc und den CoMoCat-SWCNT in Verbindung mit einem stattfindenden photoinduzierten Elektronentransfer vom TPrPc zu den Nanoröhren.

Analoge Beobachtungen wurden auch für die CoMoCat-(Mix)/TPrPc-Suspension in DMF gemacht. Die entsprechenden Zeitprofile in einem Zeitfenster zwischen 0 ps und 10 ps sind im spektroskopischen Anhang in **Abb. 9.3-70** dargestellt. Daraus konnten ähnliche Zeiten für die Ladungstrennung und Ladungsrekombination erhalten werden (siehe **Tab. 7.5-17**). Die Abweichungen in den Zahlenwerten beruht auf den Polaritätsunterschieden der Lösungsmittel. So ergibt sich eine Zeit für den Ladungsgetrenntenzustand von 0,77 ps und damit verbunden eine Geschwindigkeitskonstante (k_{CS}) von 1,30 x 10^{12} s^{-1}. Die Ladungsrekombination erfolgt hier bereits nach 4,06 ps ((k_{CR}) = 2,46 x 10^{11} s^{-1})

Für eine Komplettierung der fs TA Charakterisierung der CoMoCat/TPrPc-Nanohybridsysteme werden im Folgenden die CoMoCat-(6,5)/TPrPc-Suspensionen betrachtet. Hierfür sind in **Abb. 7.5-31** und in **Abb. 7.5-32** sind die fs TA Spektren im Vis und NIR sowie die zugehörigen Zeitprofile mit 387 nm Anregungswellenlänge dargestellt. Des Weiteren sind in **Tab. 7.5-18** die multiexponentiell gefitteten Zeiten aufgelistet.

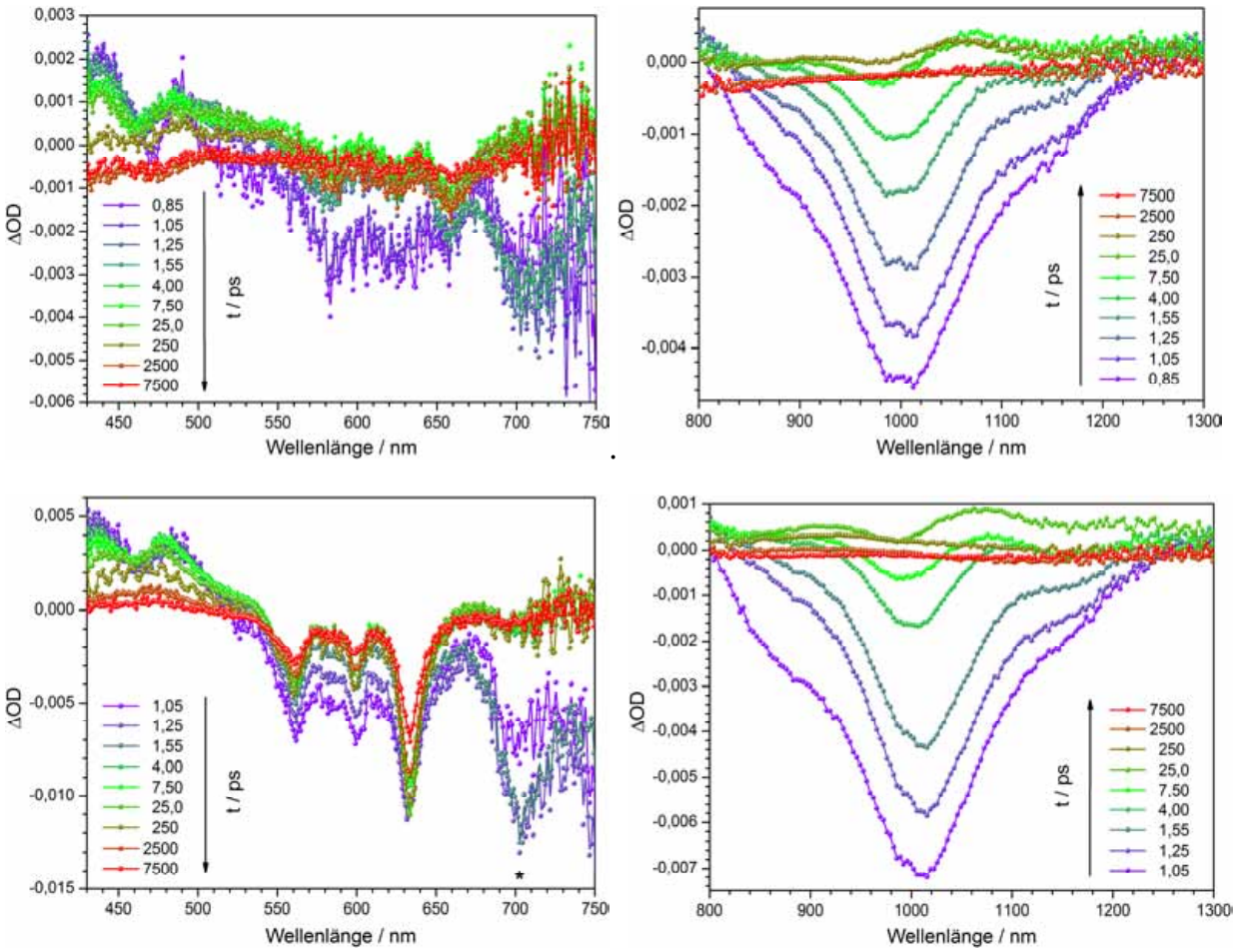


Abb. 7.5-31: *fs transiente Absorptionsspektren (λ_{Ex} = 387 nm, P = 200 nJ) im Vis und NIR der Suspensionen: CoMoCat-(6,5)/TPrPc in THF (oben) und DMF (unten); (* = Lösungsmittelartefakt von DMF).*

Auch die differentiellen fs TA Spektren der CoMoCat-(6,5)/TPrPc-Suspensionen zeigen im sichtbaren Spektralbereich deutlich die typische Porphycen Signatur mit den Transienten bei 440 nm des Singulett-Singulett-Überganges $S_1 \rightarrow S_n$ und dem der $T_1 \rightarrow T_n$ Absorption bei 485 nm sowie dem Grundzustandsausbleichen der Q-Bandenabsorptionen zwischen 530 und 670 nm (siehe **Abb. 7.5-31**). Im NIR bildet sich zu Beginn ausschließlich ein CoMoCat-typisches Minimum bei 1010 nm aus, welches den gebildeten S_{11}-Exzitonen der (6,5)-Röhre zugehörig ist. Später wird ein breiter Transient zwischen 800 und 1200 nm mit einem Maximum bei 940 nm ersichtlich, der analog dem Transienten im Vis der $T_1 \rightarrow T_n$ Absorption entspricht.

Die Zeitprofile in **Abb. 7.5-32** weisen eine gleiche Struktur auf, wie sie für die CoMoCat-(Mix)/TPrPc-Suspensionen beobachtet werden kann.

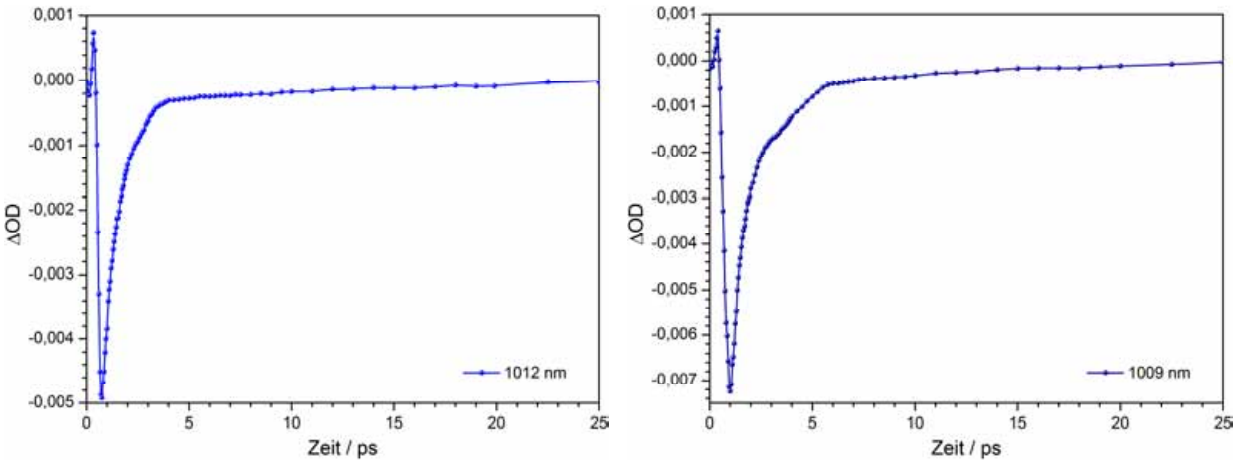


Abb. 7.5-32: *Kinetiken der fs TA Messung (λ_{Ex} = 387 nm, P = 200 nJ) im NIR während der ersten 25 ps der Suspensionen: CoMoCat-(6,5)/TPrPc in THF (links) und DMF (rechts).*

Anhand der gemessenen fs TA Spektren sowie der gefitteten Zeiten ergibt sich die gleiche Schlussfolgerung für das CoMoCat-(6,5)/TPrPc-System wie für das CoMoCat-(Mix)/TPrPc-Nanohybridsystem, dass eine elektronische Grundzustandswechselwirkung zwischen TPrPc und den CoMoCat-SWCNT in Verbindung mit einem photoinduzierten Elektronentransfer vom TPrPc zu den Nanoröhren stattfindet.

Die Dynamiken der CoMoCat-(6,5)/TPrPc-Suspension in THF zeigen mit 0,55 ps für die Ladungstrennung mit einer Geschwindigkeitskonstante (k_{CS}) von 1,82 x 10^{12} s^{-1} und 4,30 ps für die Ladungsrekombination (k_{CR} = 2,33 x 10^{11} s^{-1}) nahezu identische Werte auf, verglichen mit der entsprechenden CoMoCat-(Mix)/TPrPc-Suspension in THF.

Bei der Betrachtung der Zeiten für die CoMoCat-(6,5)/TPrPc-Suspension in DMF ergeben sich für den Ladungstrennung 0,80 ps (k_{CS} = 1,25 x 10^{12} s^{-1}), wohingegen die Ladungsrekombination hier bereits nach 3,50 ps ((k_{CR}) = 2,86 x 10^{11} s^{-1}) abgeschlossen ist. Die Abweichung gegenüber der THF-Suspension beruht analog auf Polaritätsunterschiede der Lösungsmittel. Jedoch kann im Vergleich zur CoMoCat-(Mix)/TPrPc-Suspension in DMF ein Löscheffekt aufgrund der Gegenwart von Nanoröhrenbündeln in dieser Suspension nicht ausgeschlossen werden.

Suspension	λ / nm	τ(1) / ps	τ(2) / ps	τ(3) / ps	τ(4) / ps	τ(5) / ps [8]	χ^2
CoMoCat-(6,5)/ TPrPc in THF	485	0,57	2,52	---	113	**X**	0,97
	630	0,58	0,54	4,28	118	**X**	0,98
	990	---	0,57	4,31	119	**X**	0,99
	1012	---	0,58	4,29	121	**X**	0,99
CoMoCat-(6,5)/ TPrPc in DMF	485	0,49	2,41	---	105	**X**	0,99
	633	0,47	0,79	3,51	101	**X**	0,98
	900	---	0,83	3,46	102	**X**	0,99
	1009	---	0,81	3,47	100	**X**	0,99

Tab. 7.5-18 *Abklingzeiten der Zeitprofile der fs TA-Messung (λ_{Ex} = 387 nm, P = 200 nJ) der CoMoCat-(6,5)/TPrPc-Suspensionen in THF und DMF.*

7.5.2.4 Spektroelektrochemie

Eine Verifizierung der n-Dotierung der Kohlenstoffnanoröhren durch das TPrPc konnte bisher noch nicht eindeutig erbracht werden. Lediglich eine Ansammlung von Hinweisen und Schlussfolgerungen aus den diversen Messungen sowie ein Vergleich mit dem CoMoCat-(Mix)/PDI-System gaben Anlass zu dieser Überlegung. Für eine abschließende und deutliche Bestätigung dessen befassen sich die folgenden zwei Unterkapitel mit der spektroelektrochemischen Charakterisierung der CoMoCat-(6,5)/TPrPc-Suspension in DMF. Diese dient quasi als Modellsystem für die übrigen Suspensionen aufgrund der Ähnlichkeiten aller Ergebnisse.

7.5.2.4.1 UV/Vis-NIR-Absorption-Spektroelektrochemie

Zu Beginn erfolgt eine Charakterisierung der CoMoCat-(6,5)/TPrPc-Suspension in DMF mit Hilfe der UV/Vis-NIR-Absorptions-Spektroelektrochemie.

Entsprechend sind in **Abb. 7.5-33** die differentiellen UV/Vis-NIR-Absorptionsspektren als 3D Darstellung und 2D Projektion über 5 Redoxzyklen zwischen +1,0 und -1,0 V vs. Ag-Draht abgebildet. Daran können sehr gut die Unterschiede in der Ausbildung der Absorptionsbanden beobachtet werden. So werden regelmäßig Absorptionsmaxima für die SWCNT ersichtlich bei einem angelegten oxidativen Potential von +0,6 V vs. Ag-Draht (siehe **Abb. 7.5-33, rechts**).

[8] Aufgrund der technischen Grenzen dieses verwendeten Messaufbaus kann an Hand der erhaltenen Daten die langlebige Komponente der Kinetiken nicht genau bestimmt werden.

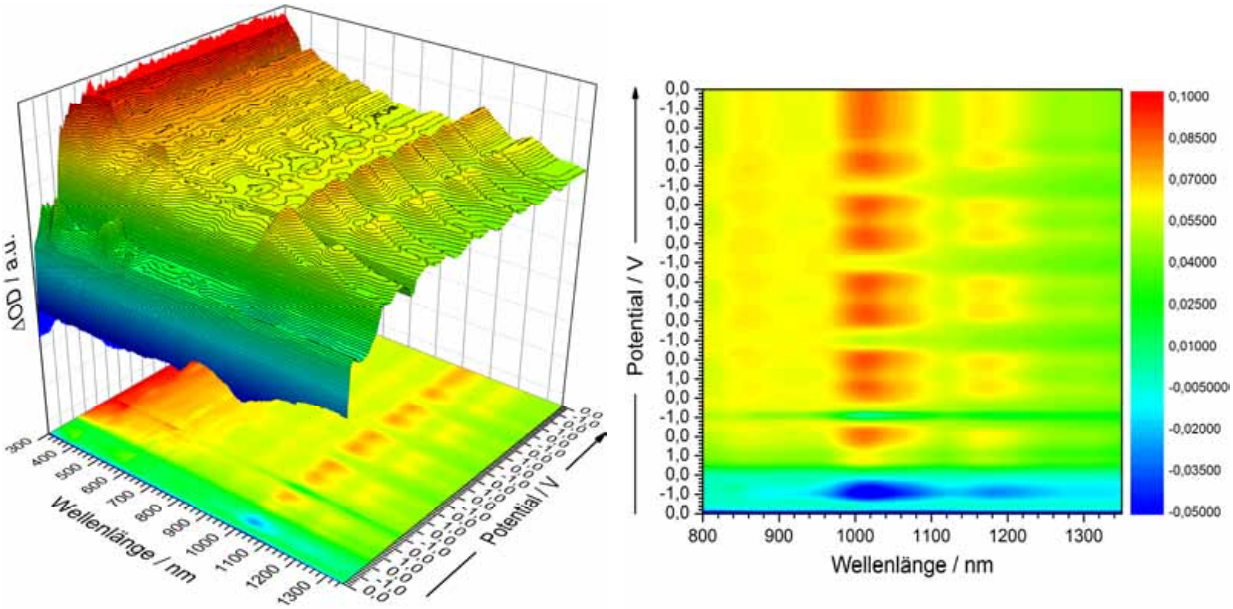


Abb. 7.5-33: *3D Darstellungen (links) und 2D Projektionen (rechts) der UV/Vis-NIR-Absorption-Spektroelektrochemie-Messung des Systems CoMoCat-(6,5)/ TPrPc in DMF mit $N(tBu)_4PF_6$ (0,05 M) über 5 Zyklen zwischen +1,0 und -1,0 V vs. Ag-Draht.*

Eine genauere Betrachtung eines Redoxzykluses zwischen ± 1,0 V vs. Ag-Draht zeigt, dass das Maximum der Nanoröhrenabsorption bei +0,5 V vs. Ag-Draht ausgebildet ist (siehe **Abb. 7.5-34, rechts**). Jedoch unter reduktiven Bedingungen bei -0,5 V vs. Ag-Draht neue Absorptionsmaxima im Vis-Bereich ersichtlich werden, welche dem TPrPc zugehörig sind (siehe **Abb. 7.5-34, links**).

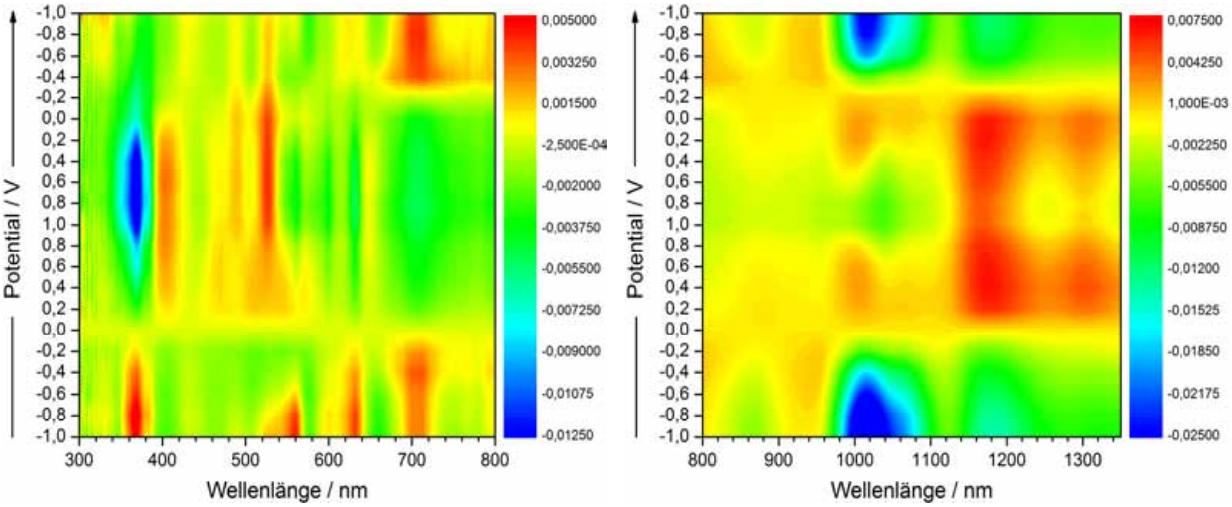


Abb. 7.5-34: *2D Projektionen des Vis- (links) und des NIR-Bereiches (rechts) der CoMoCat-(6,5)/TPrPc-Suspension in DMF mit $N(tBu)_4PF_6$ (0,05 M) über 1 Redox-zyklus zwischen -1,0 und +1,0 V vs. Ag-Draht.*

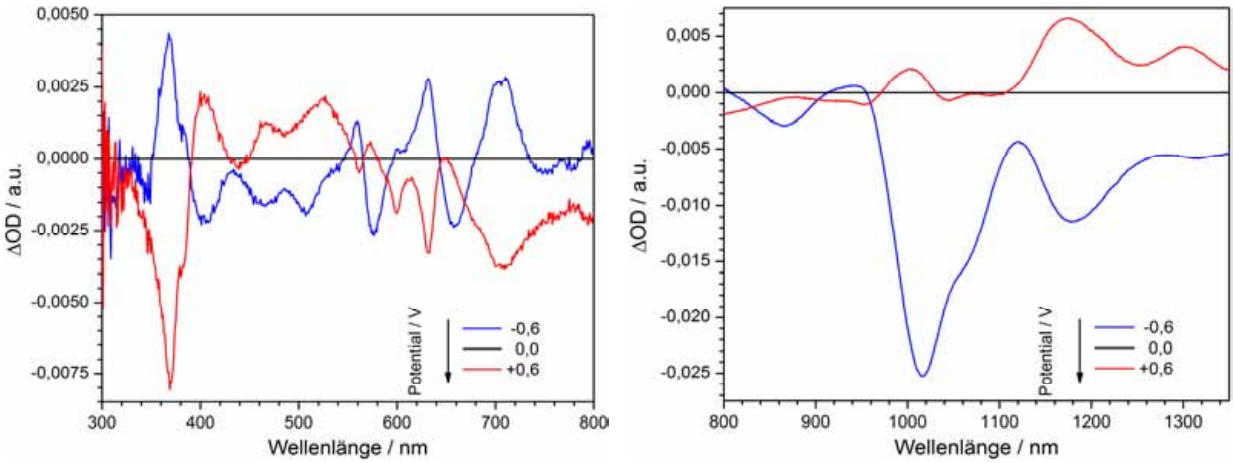


Abb. 7.5-35: *Differentielle Spektren des Vis- (links) und des NIR-Bereiches (rechts) der CoMoCat-(6,5)/TPrPc-Suspension in DMF mit $N(tBu)_4PF_6$ (0,05 M) bei ± 0,6 V vs. Ag-Draht.*

Ergänzend zu den 2D Projektionen in **Abb. 7.5-34** sind hier in **Abb. 7.5-35** nur die differentiellen UV/Vis-NIR-Absorptionsspektren bei einem angelegten Potenzial von ± 0,6 V vs. Ag-Draht dargestellt. Eine vollständige Darstellung aller differentiellen Spektren eines Redoxzykluses zwischen -1,0 und +1,0 V vs. Ag-Draht in 0,2 V Schritten wird in **Abb. 9.3-71** im spektroskopischen Anhang aufgezeigt.

Anhand dieser detaillierten Abbildungen wird die zuvor angesprochene Signatur des oxidierten TPrPc im sichtbaren Spektralbereich deutlich erkennbar. Dementsprechend werden unter reduktiven Bedingungen die Absorptionsbanden im Bereich der Soret-Banden sowie Q-Banden als Maxima ausgebildet. Hingegen erfolgt unter oxidativen Bedingungen erneut eine Abnahme der Absorbanzen in Verbindung mit einer Bandenverbreiterung. Eine umgekehrte Beobachtung wird jedoch im NIR für die optischen Übergänge der CoMoCat-SWCNT ersichtlich. Hier erfolgt eine Ausbildung der charakteristischen Absorptionsmaxima unter oxidativen Bedingungen und eine Ausbildung von Absorptionsminima unter reduktiven Bedingungen. Die beschriebenen Potentialabhängigkeiten von spezifischen Absorptionsbanden kann der **Abb. 9.3-72** im spektroskopischen Anhang entnommen werden. Sie bestätigt auch die nahezu vollständig Reversibilität der erfolgten elektrochemischen Redoxreaktionen in dem Hybridsystem.

Eine Übersicht bezüglich der genauen Wellenlängen der Absorptionsbanden sowie der ausgebildeten Extrema ist in **Tab. 7.5-19** aufgezeigt. Daraus werden auch die zu erwartenden potentialabhängigen Verschiebungen der Absorptionsmaxima sowohl der Nanoröhren wie auch des TPrPc deutlich ersichtlich.

Abs.	$\lambda_{(-0,6\ V)}$ / nm	Extrema	$\lambda_{(+0,6\ V)}$ / nm	Extrema
TPrPc	368	Max	369	Min
TPrPc	382	Max	383	Min
$TPrPc^{-/+*}$	405	Min	404	Max
$TPrPc^{-/+*}$	465	Min	466	Max
$TPrPc^{-/+*}$	507	Min	525	Max
TPrPc	559	Max	561	Min
$S_{22}(6,5)$	576	Min	---	---
TPrPc	601	Max	600	Min
TPrPc	631	Max	632	Min
$S_{22}(7,6)$	659	Min	---	---
---	702	Max	700	Min
---	710	Max	711	Min
$S_{11}(6,4)$	866	Min	872	Max
$S_{11}(6,5)$	1015	Min	1002	Max
$S_{11}(7,5)$	1064	Min	1068	Max
$S_{11}(7,6)$	1180	Min	1174	Max

Tab. 7.5-19 *Absorptionswellenlängen und ausgebildete Extrema der CoMoCat-(6,5)/TPrPc-Suspension in DMF mit $N(tBu)_4PF_6$ (0,05 M) bei ± 0,6 V vs. Ag-Draht.*

Zusammenfassend lässt sich bezüglich der erhaltenen Ergebnisse der UV/Vis-NIR-Absorptions-Spektroelektrochemie-Messung sagen, dass die CoMoCat-Nanoröhren in dem Hybridsystem einer n-Dotierung durch das TPrPc unterliegen. Dies wird zum einen klar ersichtlich anhand des Absorptionsprofils des TPrPc, welches die Signatur des Radikalkations aufzeigt. Zum anderen wird dies durch die beobachteten potentialabhängigen Absorptionsänderungen, welche für beide Molekülspezies synergetisch invers erfolgen, bestätigt.

Das Redoxpotential für die Oxidation des TPrPc kann mit +0,5 V vs. Ag-Draht und ein entsprechendes Reduktionspotential für die Nanoröhren mit -0,5 V vs. Ag-Draht angegeben werden. Dies deckt sich auch sehr gut mit den Ergebnissen der Elektrochemie. Hierbei ist eine Verschiebung der Potentiale in Abhängigkeit der Konzentration und Aggregation festgestellt worden. Im vorliegenden CoMoCat/TPrPc-System sind diese H-Aggregate aufgebrochen, wodurch sich die neuen Potentiale und Redoxeigenschaften des TPrPc erklären lassen.

7.5.2.4.2 NIR-Emission-Spektroelektrochemie

Als ergänzendes und abschließendes Experiment und zur Verifizierung der Ergebnisse der UV/Vis-NIR-Absorption-Spektroelektrochemie-Messung werden im Folgenden die Resultate der NIR-Emission-Spektroelektrochemie vorgestellt. Erneut dient die CoMoCat-(6,5)/TPrPc-Suspension in DMF als quasi-Modellsystem für die anderen Suspensionen. Als Anregungsquelle ist ein Kryptonlaser mit einer Anregungswellenlänge von 676 nm verwendet worden, wodurch die halbleitenden Röhren selektiv angeregt werden, jedoch nicht das Porphycen.

In **Abb. 7.5-36** sind die differentiellen NIR-Emissionsspektren als 3D Darstellung und 2D Projektion über 5 Redoxzyklen zwischen +1,0 und -1,0 V vs. Ag-Draht abgebildet. Auch hier kann ein gutes reversibles Verhalten der Suspension gegenüber den angelegten Potentialen beobachtet werden. Des Weiteren werden auch bei diesem Experiment potentialabhängige Änderungen sowohl in den Intensitäten als auch bei der Bandenlage der SWCNT ersichtlich. So bilden sich nach einem anfänglichen Induktionszykluses regelmäßig unter oxidativen Bedingungen die charakteristischen NIR-Emissionsbandenmaxima der CoMoCat-SWCNT aus, hingegen unter reduktiven Bedingungen werden Emissionsminima beobachtet (siehe **Abb. 7.5-36**).

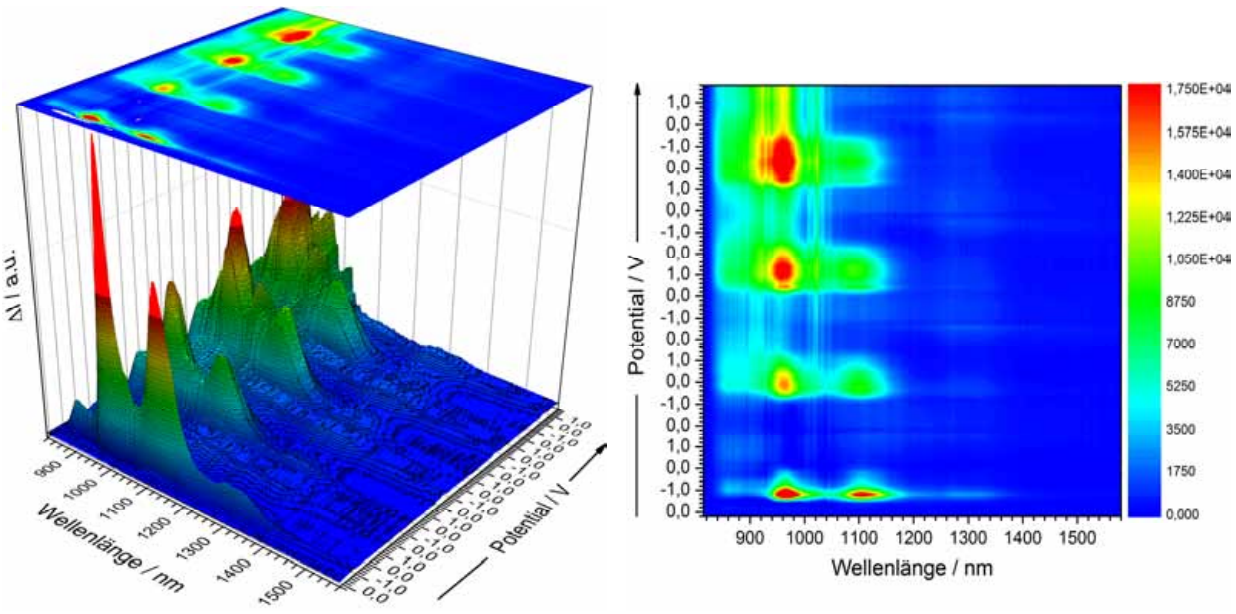


Abb. 7.5-36: *3D Darstellungen (links) und 2D Projektionen (rechts) der NIR-Emission-Spektroelektrochemie-Messung (λ_{Ex} = 676 nm) des Systems CoMoCat-(6,5)/TPrPc in DMF mit $N(tBu)_4PF_6$ (0,05 M) über 5 Zyklen zwischen +1,0 und -1,0 V vs. Ag-Draht.*

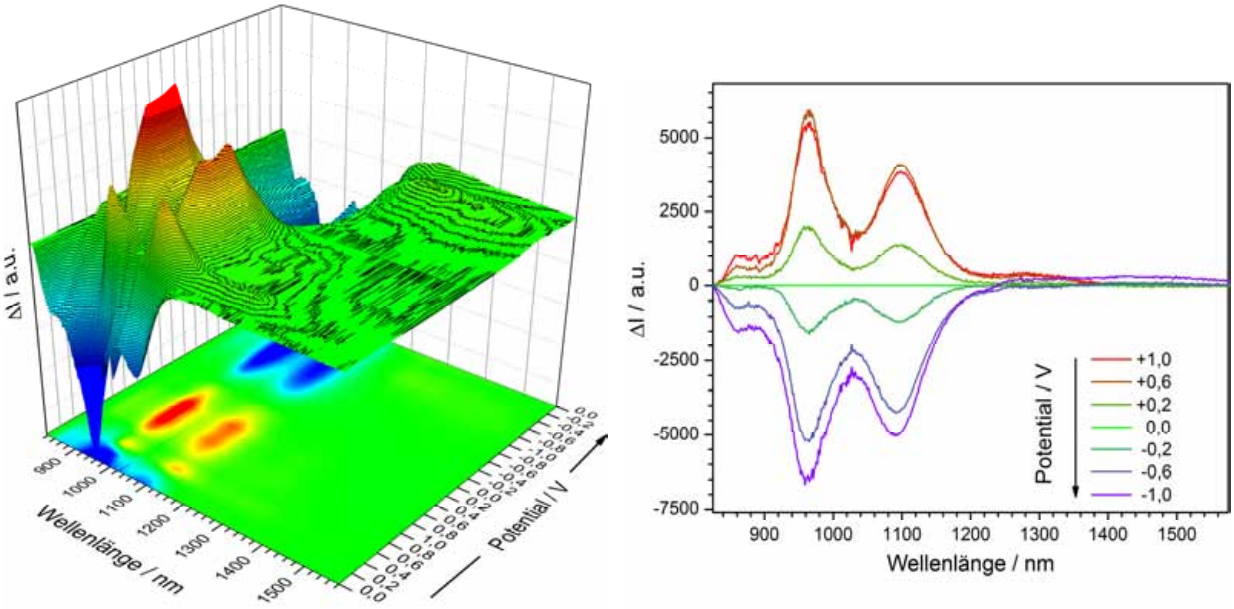


Abb. 7.5-37: *3D Darstellungen (links) und differentielle Spektren (rechts) der NIR-Emission-Spektroelektrochemie-Messung (λ_{Ex} = 676 nm) des Systems CoMoCat-(6,5)/TPrPc in DMF mit $N(tBu)_4PF_6$ (0,05 M) über 1 Zyklen zwischen +1,0 und -1,0 V vs. Ag-Draht.*

Zur Verdeutlichung der beschriebenen Effekte sind in **Abb. 7.5-37** die differentiellen NIR-Emissionsspektren eine Redoxzykluses zwischen ± 1,0 V vs. Ag-Draht abgebildet. Aus diesen Spektren geht klar die Ausbildung des NIR-Emissionsmaximums der Röhren bei einem Potential von ca. +0,5 V vs. Ag-Draht hervor. Hingegen erfolgt eine Verminderung der Emission beim Anlegen anderer Potentiale. Aber auch Verschiebungen der Emissionsbanden werden ersichtlich. So tritt eine bathochrome Verschiebung von bis zu 5 nm unter oxidativen Bedingungen gegenüber den reduzierten Röhren auf, was auf eine Änderung der Resonanzbedingungen der Röhren schließen lässt. Diesbezüglich sind in Tab. 7.5 20 die Wellenlängen der Emissionsbanden für die angelegten Potentiale von ± 0,6 V vs. Ag-Draht aufgelistet.

Em	$\lambda_{(-0,6\ V)}$ / nm	Extrema	$\lambda_{(+0,6\ V)}$ / nm	Extrema
$S_{11}(6,4)$	860	Min	860	Max
$S_{11}(6,5)$	961	Min	963	Max
$S_{11}(7,5)$	1092	Min	1097	Max

Tab. 7.5-20 *Änderungen der Emissionswellenlängen der CoMoCat-(6,5)-SWCNT.*

Schlussfolgernd aus den erhaltenen Daten und Informationen ist zu sagen, dass die CoMoCat-Nanoröhren mit dem Porphycen Derivat Tetra-*n*-Propylporphycen eine starke Wechselwirkung eingehen und dadurch nicht nur die Nanoröhrenbündel, sondern auch die TPrPc H-Aggregate aufgebrochen werden. Des Weiteren ist festgestellt worden, dass die starke Wechselwirkung zwischen CoMoCat-SWCNT und TPrPc auf einer im elektronischen Grundzustand basierenden Interaktion beruhen, so dass die Röhren formal negativ geladen sind und das TPrPc entsprechend eine positive Partialladung trägt. Letztendlich ist die n-Dotierung der Nanoröhren im neuartigen Nanohybridsystem CoMoCat/TPrPc mit Hilfe zweier spektroelektrochemischer Messmethoden unabhängig voneinander nachgewiesen worden. Dennoch kann in dem CoMoCat/TPrPc-Hybridsystem trotz des vorliegenden Ladungstransfers im Grundzustand zusätzlich ein sehr kurzlebiger lichtinduzierter Elektronentransfer beobachtet werden (siehe **Abb. 7.5-38**).

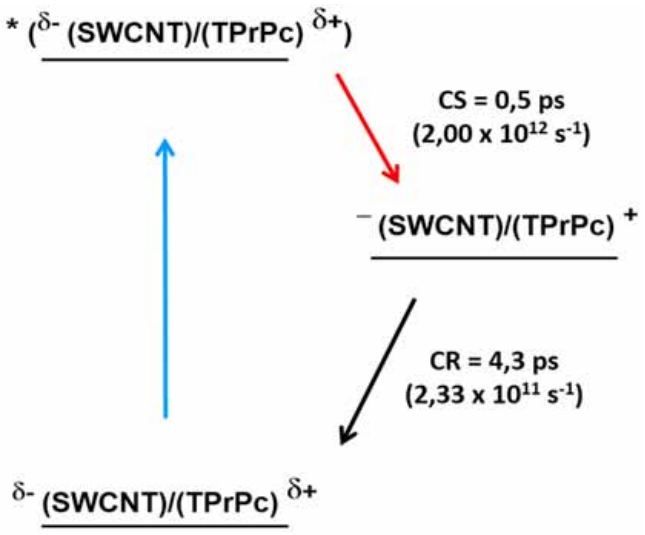


Abb. 7.5-38: *Schematisches Energiediagramm für das Nanohybridsystem CoMoCat/TPrPc.*

Kapitel 8

Zusammenfassung der Ergebnisse

The important thing in science is not so much to obtain new facts as to discover new ways of thinking about them.

Sir William H. Bragg (1862 – 1942)

Zusammenfassung der Ergebnisse

Der Fokus dieser wissenschaftlichen Arbeit lag auf der photophysikalischen sowie spektroelektrochemischen Charakterisierungen von diversen neuartigen Kohlenstoffnanoröhrenhybridsystemen. Diesbezüglich wurden unterschiedliche Arten von Kohlenstoffnanoröhren (HipCO- / CoMoCat-SWCNT) mit verschiedenen aromatischen Molekülen wie Ferrocen, Perylen, Flavin oder Porphycen sowohl kovalent als auch nicht-kovalent kombiniert. Die erfolgreich gebildeten Hybridsysteme weisen eine gewisse Stabilität über einen längeren Zeitraum auf und verfügen über modifizierte optische wie auch elektronische Eigenschaften. Diese Unterschiede basieren auf zum Teil sehr unterschiedlichen elektronischen Wechselwirkungen im elektronischen Grundzustand und angeregten Zustand zwischen den Molekülspezies.

Als Untersuchungsmethoden sind verschiedene mikroskopische Verfahren (AFM, TEM, Raman), stationäre und zeitaufgelöste spektroskopische Messmethoden (FT-Raman, FT-IR-ATR, UV/Vis-NIR-Absorption, Vis-/ NIR-Emission, TCSPC, fs Fluoreszenz Aufwärtskonversion, fs transiente Absorption) aber auch elektrochemische (CV, SWV) und zum Teil neuentwickelte spektroelektrochemische Techniken (Spektroelektrochemie – Absorption, FT-Raman und Ramanmikroskopie, NIR-Emission, fs transiente Absorption) verwendet worden.

Der erste Ergebnis-Teil dieser Arbeit – **Kapitel 6** – beinhaltet die erfolgreiche Charakterisierung von kovalent funktionalisierten HipCO-Nanoröhren, die in der Gruppe von Professor *Prato* mittels einer sogenannten Prato-Reaktion unter relativ milden Reaktionsbedingungen synthetisiert worden sind.

Bevor jedoch detailliert auf die Art und Weise der Wechselwirkungen in den neuartigen Kohlenstoffnanoröhrenhybridsystemen eingegangen werden kann sind entsprechende Referenzsysteme präpariert und bezüglich ihrer photophysikalischen und elektronischen Eigenschaften vollständig charakterisiert worden.

So wird in **Kapitel 6.1** das erste Referenzsystem vorgestellt, welches aus HipCO-SWCNT und dem oberflächenaktiven Natriumdodecylbenzylsulfonat (SDBS) in Verbindung mit dem Lösungsmittel D_2O besteht. Es dient dem Nachweis einer erfolgreichen kovalenten Funktionalisierung der Nanoröhren und der Bestimmung des Einflusses der kovalenten Funktionalisierungen auf die SWCNT-Charakteristika.

Ein zweites Bezugssystem wird in **Kapitel 6.2** beschrieben, welches für die Identifizierung der Art des Einflusses der funktionellen Gruppen auf die elektronischen Eigenschaften der Röhren dient. Es besteht ebenfalls aus HipCO-SWCNT, welche jedoch kovalent mit Alkylgruppen-tragenden Pyrrolidinringen funktionalisiert worden sind. Der spezifische Nachweis dieser Funktionalisierung und der kovalent gebundenen Gruppen erfolgte mit Hilfe einer thermogravimetrischen Analyse wie auch FT-Raman und FT-IR-ATR Messungen.

Diese Voruntersuchungen an den Referenzsystemen waren notwendig, um in **Kapitel 6.3** die auftretenden Unterschiede im optischen und elektronischen Verhalten des neuartigen Hybridsystems HipCO-Fc zu verstehen. Es besteht aus HipCO-SWCNT, welche kovalent gebundene Pyrrolidinringe mit redoxaktiven Einheiten (Ferrocen) in den α-Positionen der Ringe tragen. Eine erfolgreiche Funktionalisierung der Nanoröhren konnte erneut mittels einer thermogravimetrischen Analyse wie auch FT-Raman und FT-IR-ATR Messung nachgewiesen werden, wodurch die auftretenden Änderungen in den Absorptions- wie auch Emissionseigenschaften der Probe auf die Ferrocen-Einheiten zurückgeführt werden. Anhand von fs transiente Absorptionsmessungen konnte ein oxidativer photoinduzierter Elektrontransfer-Mechanismus zwischen dem Ferrocen und den HipCO-SWCNT beobachtet werden. Hierbei bildet sich binnen 2,2 ps ein Radikalionenpaar aus mit einer Geschwindigkeitskonstanten (k_{CS}) von 4,4 x 10^{11} s^{-1}. Die anschließende Ladungsrekombination erfolgt für das System HipCO-Fc/SDBS in D_2O in 82 ps (k_{CS} = 1,2 x 10^{10} s^{-1}) bzw. polaritätsbedingt für HipCO-Fc in DMF in 132 ps (k_{CS} = 7,6 x 10^{9} s^{-1}). Des Weiteren konnte mit Hilfe spektroelektrochemischer Absorptions- und NIR-Emissionsmessungen gezeigt werden, dass das Ferrocen in diesem Hybridsystem als redoxaktiver Elektrondonor und somit die Kohlenstoffnanoröhren als Elektronakzeptoren agieren.

Als letzte kovalent funktionalisierte Systeme werden in **Kapitel 6.4** HipCO-SWCNT untersucht, welche ebenfalls kovalent gebundene Pyrrolidinringe aufweisen. Jedoch befindet sich die redoxaktive Einheit – Ferrocen - nicht in den α-Positionen der Ringe und somit direkt in der Nähe der Nanoröhrenoberfläch, sondern am Ende einer längeren Alkylkette. Die Suspensionen wurden analog zu den vorherigen Proben mit SDBS als Stabilisator hergestellt. Doch dies bedingt eine Abschirmung der Kohlenstoffnanoröhren durch die Mizellenstruktur des SDBS im Vergleich zu den redoxaktiven Einheiten am Ende der zu langen Alkylketten, weswegen keine Änderungen gegenüber den Referenzsystemen beobachtet werden konnten. Schlussfolgernd daraus findet eben auch keine elektronische Kommunikation zwischen dem Ferrocen und den Nanoröhren statt.

Im zweiten Ergebnis-Teil der Arbeit – **Kapitel 7** – werden die erfolgreichen Präparationen und Charakterisierungen von nicht-kovalent funktionalisierten neuartigen Nanohybridsystemen aufgezeigt. Diese Hybridsysteme basieren zum einen auf CoMoCat-SWCNT als nanostrukturiertes Ausgangsmaterial und zum anderen auf verschiedenen aromatischen Molekülen wie Perylen-, Flavin- und Porphycen-Derivaten, die über π–π-Wechselwirkungen mit den Nanoröhren äußerst stabile Suspensionen ausbilden und zudem die optischen wie auch elektronischen Eigenschaften der Kohlenstoffnanoröhren zum Teil erheblich verändern. Es sind für die Präparation dieser Hybridsysteme CoMoCat-SWCNT verwendet worden, weil dieses Ausgangsmaterial eine relativ homogene Durchmesserverteilung zwischen 0,8 und 1,1 nm aufzeigt sowie eine Anreicherung von einigen wenigen chiralen Röhren wie z.B. (6,5), (7,5) oder (7,6) besitzt. Dadurch ergibt sich ein Anteil an halbleitenden Röhren in der Probe von über 90 %.

Analog der Betrachtung der HipCO-Hybride erfolgt vorab eine detaillierte und vollständige Charakterisierung der photophysikalischen und elektronischen Eigenschaften entsprechender Referenzsysteme.

In **Kapitel 7.1** werden die wässrigen CoMoCat/SDBS-Referenzsysteme vorgestellt, welche aus verschiedenem CoMoCat-Ausgangsmaterial bestehen. Es worden kommerziell CoMoCat-SWCNT von *SWeNT* und *Sigma Aldrich* bezogen, die sich prinzipiell in ihrer Zusammensetzung unterscheiden. Die *SWeNT*-CoMoCat weisen eine breitere Chiralitätsverteilung auf gegenüber den angereicherten CoMoCat-SWCNT von *Sigma Aldrich*. Allgemein betrachtet zeigen die optischen Spektren der CoMoCat/SDBS-Suspensionen in D_2O jedoch kaum Unterschiede in ihren Verhalten, weshalb für die Spektroelektrochemie nur ein System repräsentativ für die anderen untersucht worden ist.

Hingegen in **Kapitel 7.2** wird ein vollkommen neues Referenzsystem vorgestellt, denn die Besonderheit darin liegt in der Art und Weise der Zusammensetzung. Es konnten CoMoCat-SWCNT ausschließlich in dem organischen Lösungsmittel THF stabil und gut entbündelt suspendieren werden ohne die Zugabe jeglicher Stabilisatoren. Es konnten für diese Referenzsysteme ebenfalls eine komplette Charakterisierung durchgeführt werden, weshalb sie als Bezugssysteme für die CoMoCat-Hybridsysteme dienen, welche in organischen Lösungsmitteln präpariert worden sind.

Das **Kapitel 7.3** beinhaltet die Charakterisierung eines wasserlöslichen Perylendiimids (PDI) aus der Arbeitsgruppe von Professor *Hirsch* sowie die Untersuchung der Kombination dessen mit CoMoCat-SWCNT zu einem neuartigen Kohlenstoffnanohybridsystem CoMoCat/PDI.

Zu Beginn des Kapitels erfolgt eine umfassende Untersuchung der photophysikalischen und elektronischen Eigenschaften des PDI. Dabei wurde festgestellt, dass es trotz der Wasserlöslichkeit durch die deprotonierten Carboxylsäuregruppen in einem Phosphat-Puffer mit pH 7,2 nicht nur die bekannten starken Elektronenakzeptoreigenschaften aufzeigen sondern auch aufgrund der Größe des flachen π-Systems stark zur Ausbildung von J-Aggregaten neigt.

Aufgrund der starken π–π-Wechselwirkungen im CoMoCat/PDI-Hybridsystem werden nicht nur die PDI J-Aggregate aufgebrochen, sondern auch die Röhren werden durch das PDI sehr gut entbündelt. Alle mikroskopischen und spektroskopischen Messungen betätigen diese Beobachtungen. Des Weiteren wird anhand aller spektroskopischer wie auch zeitaufgelöster und spektroelektrochemischer Messungen ersichtlich, dass in dem neuen Nanohybridsystem CoMoCat/PDI eine sehr starke elektronische Grundzustandswechselwirkung zwischen den CoMoCat-SWCNT und dem PDI stattfindet, wodurch die Röhren einer partiellen Oxidation durch das PDI unterliegen und somit p-dotiert sind. Zusätzlich kann für das CoMoCat/PDI-Hybridsystem ein sehr kurzlebiger lichtinduzierter Elektronentransfer beobachtet werden. Die Bildung des Radikalionenpaar erfolgt binnen 0,6 ps ± 0,15 ps, wodurch sich eine Geschwindigkeitskonstante (k_{CS}) mit 1,65 x 10^{12} s^{-1} ergibt. Die anschließende Ladungsrekombination erfolgt innerhalb 4,8 ps ± 0,3 ps ((k_{CR}) 2,08 x 10^{11} s^{-1}).

Ein weiteres neuartiges SWCNT-Hybridsystem wird in **Kapitel 7.4** in Verbindung mit einem Flavin-Derivat aus der Arbeitsgruppe von Professor *Fukuzumi* vorgestellt. Zuvor erfolgte jedoch analog dem PDI eine Charakterisierung des Decyl-Flavins mit Hilfe der angesprochenen Messtechniken. Die Kombination des Flavin-Derivats, 10-N-Decyl-Flavin (Dec-Fl) mit den CoMoCat-Kohlenstoffnanoröhren führte zur Ausbildung eines stabilen Hybridsystems, welches einige interessante Eigenschaften aufwies. Jedoch musste eine Selektion bei der Beschreibung der elektronischen Wechselwirkungen innerhalb der Hybridsysteme erfolgen, zum einen nach dem verwendeten CoMoCat-Material und zum anderen nach dem Lösungsmittel der Suspensionen. Die Stärke der Wechselwirkungen variierte in den Hybridsystemen und schlussfolgernd daraus lagen unterschiedliche elektronische Kopplungen vor. Das CoMoCat-(Mix)/Dec-Fl-Systeme in THF wies die stärksten Änderungen in den optischen wie auch elektronischen Eigenschaften beider Molekülspezies auf. Anhand der fs transiente Absorptionsmessungen konnte ein photoinduzierter Elektronentransfer aus einem „heißen“ angeregten Zustand des Decyl-Flavins zu den CoMoCat-Nanoröhren

bestimmt werden. Die Ladungstrennung erfolgt für dieses System innerhalb 1,85 ps ± 0,2 ps mit einer Geschwindigkeitskonstante (k_{CS}) von 5,40 x 10^{11} s^{-1}. Die Ladungsrekombination erfolgt jedoch erst nach 45,3 ps, wodurch sich eine Geschwindigkeitskonstante (k_{CR}) von 2,20 x 10^{10} s^{-1} ergibt. Hingegen zeigt die Analyse der Zeitprofile einen anderen Deaktivierungsprozess für die angeregten Zustände der drei anderen CoMoCat/Dec-Fl-Suspensionen auf. Es bildet sich zwar analog dem CoMoCat-(Mix)/Dec-Fl-Systeme in THF auch hier ein „heißer" angeregter Zustandes des Flavin-Derivates aus, dieser wird durch einen photoinduzierten Energietransfer vom Decyl-Flavin zu den Nanoröhren binnen 3 ps ± 0,2 ps ((k_{ET}) von 3,30 x 10^{11} s^{-1}) gelöscht. Die Nanoröhren werden dadurch in einen stabilen angeregten Triplettzustand überführt und das zuvor ausgebildete S_{11}-Exziton wird ebenfalls ausgelöscht. Dieser Triplett-Zustand wird innerhalb 210 ps ± 1ps für die CoMoCat-(6,5)/Dec-Fl-Suspension in THF und 345 ps für die DMF-Suspensionen desaktiviert. Aufgrund der intermolekularen Orbitalüberlappungen der π-Orbital des Flavin-Derivates mit dem erweiterten π-System der CoMoCat-SWCNT und die daraus resultierenden kurzreichweitige Wechselwirkungen findet für diese Hybridsysteme ein Dexter-Energietransfermechanismus statt.

In dem **Kapitel 7.5** wird das erste Mal eine erfolgreiche Kombination eines Porphycen Derivates mit einwandigen Kohlenstoffnanoröhren aufgezeigt, was bisher noch nicht in der Literatur beschrieben worden ist. Für das Hybridsystem wurden als Ausgangsmaterialien zum einen CoMoCat-Nanoröhren verwendet und zum anderen das Tetra-*n*-Propyl-Porphycen (TPrPc). Aufgrund der Chiralität und des gegebenen Durchmessers der CoMoCat-SWCNT konnte eine starke π–π-Wechselwirkung mit dem aromatischen Ringsystem des TPrPc ausgebildet werden, woraus sehr stabile Suspensionen in THF und DMF resultierten.

Vorweg erfolgte eine Beschreibung der photophysikalischen sowie elektrochemischen und spektroelektrochemischen Eigenschaften von drei verschiedenen Porphycen-Derivaten. So ist das Porphycen ein Isomer des Porphyrins und zeigt in seinen optischen wie auch elektronischen Verhalten zum Teil Parallelen gegenüber den Pyrrol-basierenden Makrozyklen, verfügt jedoch auch über abweichende Charakteristika. So neigen die Porphycene in polaren Lösungsmitteln stark zur Ausbildung von Aggregaten und reagieren in diesem Molekülverband als Elektronenakzeptoren mit einem Reduktionspotential von -0,5 V vs. Ag-Draht. Werden diese H-Aggregate aufgrund von Wechselwirkungen mit anderen Molekülen aufgebrochen, so reagieren die monomeren Strukturen hingegen als Elektronendonoren mit einem Oxidationspotential von +0,5 V vs. Ag-Draht. Auch eine Variierung der Substituenten am aromatischen Tetra-Pyrrolring des Porphycens bewirkt eine starke Änderung der optischen Eigenschaften sowie den elektronisch angeregten Zuständen. Die Substitution von vier *n*-Propylketten durch vier *tert*-Butyl-Phenyl-Gruppen erhöht die gesamte

Flexibilität des Makrozykluses, wodurch nicht nur bathochrome Verschiebungen von bis zu 35 nm auftreten, sondern auch die Anzahl der Schwingungszustände im System erhöht werden. Dies fördert die Effizienz der nicht-strahlenden Deaktivierungsprozesse, wie der Inneren Umwandlung oder der Schwingungsrelaxationen und bewirkt damit eine Verkürzung der Fluoreszenzlebenszeit von 10 ns auf 2,5 ns. Porphycene verfügen auch über nicht-lineare optische Eigenschaften in Form der Möglichkeit der Zwei-Photonenabsorption, weswegen sie sehr interessante Moleküle für biomedizinische und photochemische Anwendungen sind, z.B. der photodynamischen Therapie.

Die Charakterisierung des CoMoCat/TPrPc-Nanohybridsystems zeigt deutlich die starke π–π-Wechselwirkung der CoMoCat-SWCNT mit dem aromatischen Tetra-Pyrrolring des TPrPc. So werden nicht nur die Nanoröhrenbündel, sondern auch die TPrPc H-Aggregate aufgebrochen werden. Des Weiteren konnte bewiesen werden, dass die starken Wechselwirkung zwischen CoMoCat-SWCNT und TPrPc auf einer im elektronischen Grundzustand basierenden Interaktion beruhen, so dass die Röhren formal negativ geladen sind und das TPrPc entsprechend eine positive Partialladung trägt. Die n-Dotierung der Nanoröhren konnte mit spektroelektrochemischer Messmethoden eindeutig nachgewiesen werden. Zum einen wird bei der Spektroelektrochemie-Absorptionsmessung bei 0,0 V vs. Ag-Draht klar die Signatur des Radikalkations des TPrPc ersichtlich und zum anderen ergab sich für die Rückbildung der Absorptionsbanden ein Potential von -0,5 V vs. Ag-Draht, wohingegen die Absorptionsmaxima der Röhren bei +0,5 V vs. Ag ausgebildet waren. Dennoch kann in dem CoMoCat/TPrPc-Hybridsystem trotz des vorliegenden Ladungstransfers im Grundzustand zusätzlich ein sehr kurzlebiger lichtinduzierter Elektronentransfer beobachtet werden. So erfolgt die Ladungstrennung binnen 0,5 ps mit einer Geschwindigkeitskonstante (k_{CS}) von 2,00 x 10^{12} s^{-1}, wohingegen die Ladungsrekombination innerhalb von 4,25 ps erfolgt und sich somit eine Geschwindigkeitskonstante für die Ladungsrekombination (k_{CR}) von 2,35 x 10^{11} s^{-1} ergibt.

Anhang

Kerti tapar engu af ljósmagni sínu með því að kveikja

á öðru kerti!

(Wenn Du mit Deiner Kerze die eines anderen entzündest,

verlierst Du nichts und gewinnst mehr Licht.)

Isländische Weisheit

9.1 Graphischer Anhang

9.1.1 Aufbauten

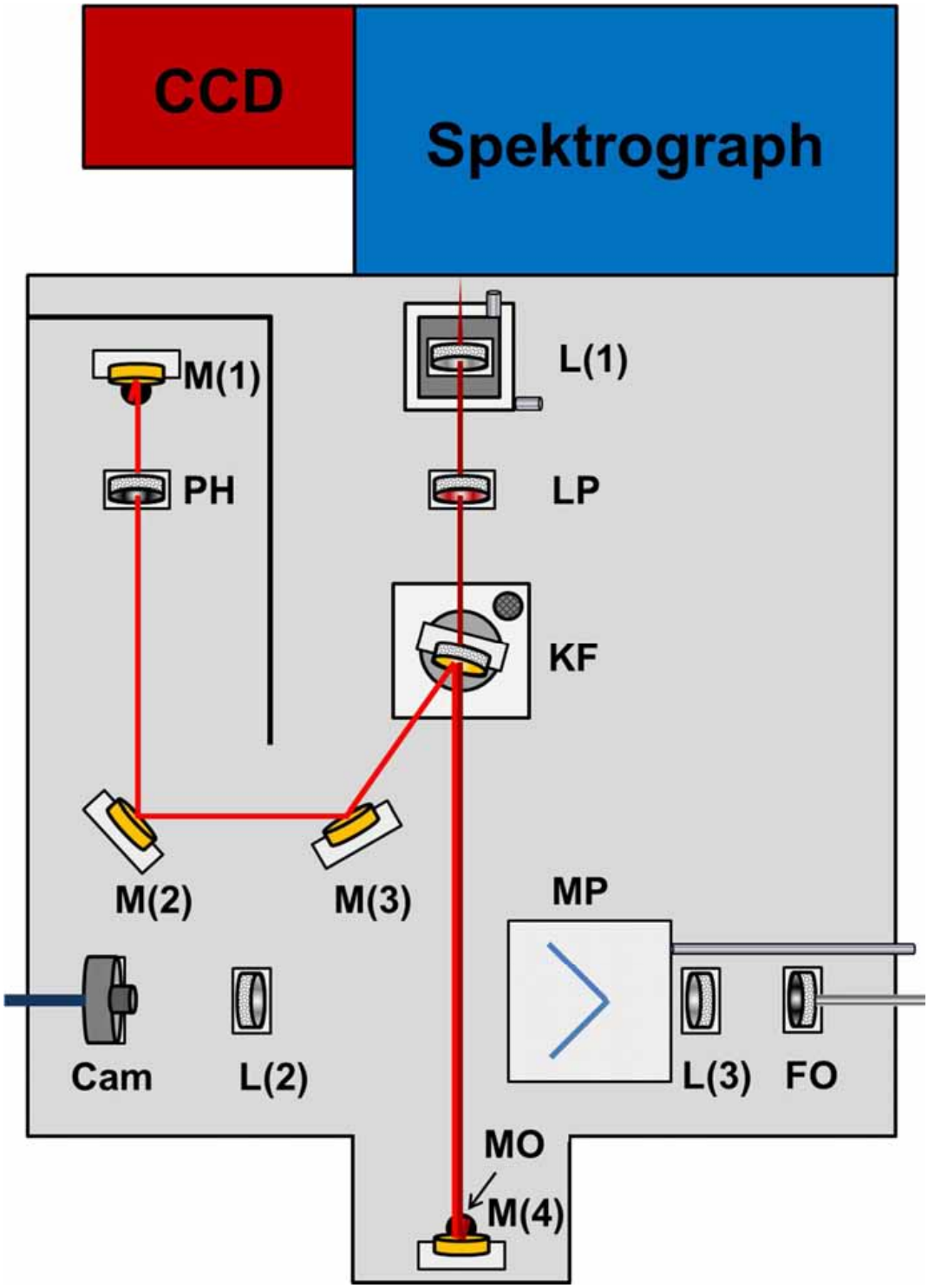


Abb. 9.1-1: *Aufbau des 632,8 nm-Ramanmikroskops.*

Signum	Opt. Element	Hersteller	Besonderheit
M(1)	Goldspiegel, 1"	Thorlabs	
PH	Lochblende, 1"	Thorlabs	
M(2)	Goldspiegel, 1"	Thorlabs	
M(3)	Goldspiegel, 1"	Thorlabs	
KF	Kantenfilter, 633 nm	nanoLayers	auf winkelabhängiger Platte befestigt für optimalen Cut-off
M(4)	Goldspiegel, 1"	Thorlabs	
MO	Mikroskopobjektiv	Olympus	OLYMPUS: UPlanFl; 20x/0,46; unendlich/0
(LP)	Langpassfilter	Edmund Optics	ergänzend einsetzbar, für bessere Laserlinienunterdrückung
L(1)	Linse, f = 100 mm	Thorlabs	
L(2)	Linse, f = 100 mm	Thorlabs	
Cam	Kamera		
MP	Bewegliche Platte	Eigenbau	für Reflexion des Laserspots auf die Kamera
L(3)	Linse, f = 25 mm	Thorlabs	
FO	Faseroptik		für Weißlicht Beleuchtung

Tab. 9.1-1 *Auflistung und Legende der optischen Komponenten des 632,8 nm Ramanmikroskops.*

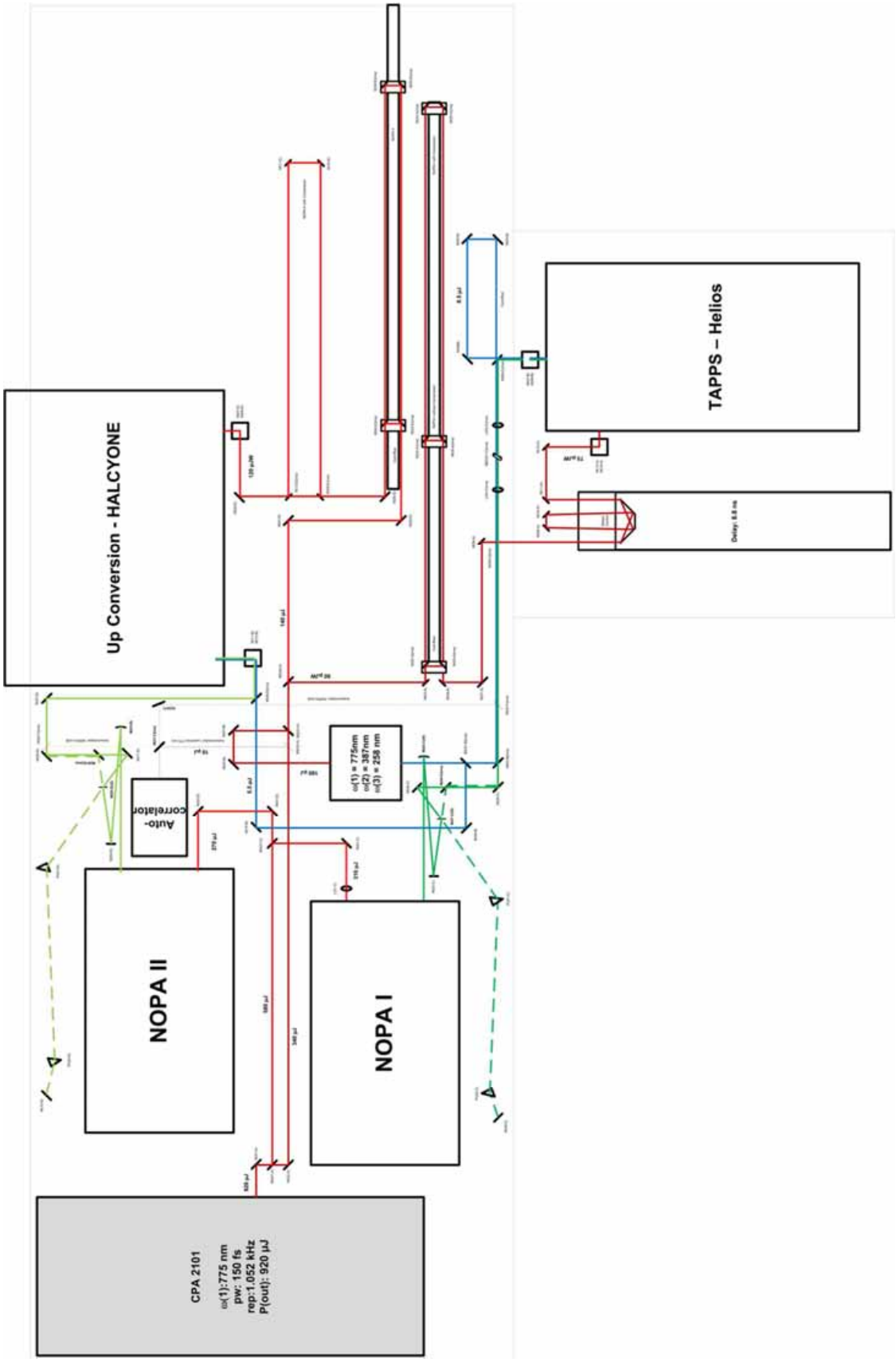


Abb. 9.1-2: *Strahlenverlaufsplan für die Ultrakurzzeitlaserspektroskopie.*

Signum	l [nm]	P [µJ]	Linie	Opt. Element	Hersteller	Eigenschaft
M(01-A)	775		775-Abfrage	Spiegel	Laser Components	HR 775nm / 45º
BS(01-A)	775	340/580	775-Abfrage	Strahlteiler	Laser Components	T/R: 40/60 @ 775nm
M(02-A)	775		775-Abfrage	Spiegel	Laser Components	HR 775nm / 45º
BS(02-A)	775	10	775-Abfrage	Strahlteiler	ThorLabs	Quarzkeilplatte, 3% R
BS(03-A)	775	230/100	775-Abfrage	Strahlteiler	Laser Components	T/R: 70/30 @ 775nm
BS(04-A)	775	140/90	775-Abfrage	Strahlteiler	Laser Components	T/R: 60/40 @ 775nm
M(03-A)	775		775-Abfrage	Spiegel	Laser Components	HR 775nm / 45º
M(04-A)(ma)	775		775-Abfrage	Spiegel	Laser Components	HR 775nm / 45º, Verzögerungsstrecke, manuell
M(05-A)(ma)	775		775-Abfrage	Spiegel	Laser Components	HR 775nm / 45º, Verzögerungsstrecke, manuell
M(06-A)	775		775-Abfrage	Spiegel	Laser Components	HR 775nm / 45º
M(07-A)	775		775-Abfrage	Spiegel	ThorLabs	HR 775nm / 45º
M(08-A)	775		775-Abfrage	Spiegel	Balzers Optics	BB Silflex - MK II
CC(01-A)(ma)	775		775-Abfrage	Cubecorner	Newport	Verzögerungsstrecke: 8.8 ns, elektronisch
M(09-A)	775		775-Abfrage	Spiegel	Balzers Optics	BB Silflex - MK II
M(010-A)	775		775-Abfrage	Spiegel	Balzers Optics	BB Silflex - MK II
M(011-A)	775		775-Abfrage	Spiegel	Balzers Optics	BB Silflex - MK II
M(012-A)	775	75	775-Abfrage	Spiegel	Balzers Optics	BB Silflex - MK II
M(013-A)(Lift)	775		775-Abfrage	Spiegel	Balzers Optics	BB Silflex - MK II
M(014-A)(Lift)	775		775-Abfrage	Spiegel	Balzers Optics	BB Silflex - MK II
M(01-B)	775		775-w(n)	Spiegel	Laser Components	HR 775nm / 45º
M(02-B)	775		775-w(n)	Spiegel	Laser Components	HR 775nm / 45º
BS(01-B)(ma)	775/387/258		775/387/258-w(n)	Strahlteiler	Laser Components	T/R: 60/40 @ 387nm, herausnehmbar
M(03-B)(ma)	775/387/258		775/387/258-w(n)	Spiegel	Laser Components	HR 775/387nm/260nm/ 45º, herausnehmbar
M(04-B)	775/387/258		775/387/258-w(n)	Spiegel	Laser Components	HR 775/387nm/260nm/ 45º
M(05-B)	775/387/258		775/387/258-w(n)	Spiegel	Laser Components	HR 775/387nm/260nm/ 45º
M(06-B)	775/387/258	8,5	775/387/258-w(n)	Spiegel	Laser Components	HR 775/387nm/260nm/ 45º
M(07-B)(Lift)	775/387/258		775/387/258-w(n)	Spiegel	ThorLabs / LC	BB E02 / HR 775/260nm / 45º
M(08-B)(Lift)	775/387/258		775/387/258-w(n)	Spiegel	ThorLabs / LC	BB E02 / HR 775/260nm / 45º
M(09-B)	775/387/258		775/387/258-w(n)	Spiegel	Laser Components	HR 775/387nm/260nm/ 45º
M(10-B)	775/387/258	5,5	775/387/258-w(n)	Spiegel	Laser Components	HR 775/387nm/260nm/ 45º
M(11-B)(Lift)	775/387/258		775/387/258-w(n)	Spiegel	ThorLabs / LC	BB E02 / HR 775/260nm / 45º
M(12-B)(Lift)	775/387/258		775/387/258-w(n)	Spiegel	ThorLabs / LC	BB E02 / HR 775/260nm / 45º
BS(01-C)	775	270/310	775-NOPA-1	Strahlteiler	Laser Components	T/R: 40/60 @ 775nm
M(01-C)	775	310	775-NOPA-1	Spiegel	Laser Components	HR 775nm / 45º
L(01-C)	775	310	775-NOPA-1	Linse	ThorLabs	beschichtetes Silika, f = 2000 mm
M(02-C)(H)	400-1300		400-1300-NOPA-1	Hohlspiegel	ThorLabs	Ag beschichteter Hohlspiegel, f = 100 mm
M(03-C)	400-1300		400-1300-NOPA-1	Spiegel	Balzers Optics	BB Silflex - MK II
M(04-C)(ma)	400-1300		400-1300-NOPA-1	Spiegel	Balzers Optics	BB Silflex - MK II, klappbar
M(05-C)	400-1300		400-1300-NOPA-1	Spiegel	Balzers Optics	BB Silflex - MK II
M(06-C)(ma)	400-1300		400-1300-NOPA-1	Spiegel	Balzers Optics	BB Silflex - MK II, herausnehmbar

Tab. 9.1-2 *Teil 1 der Auflistung und Legende der optischen Komponenten.*

Signum	l [nm]	P [µJ]	Linie	Opt. Element	Hersteller	Eigenschaft
M(07-C)(D)	400-1300		400-1300-NOPA-1	Spiegel	ThorLabs	Ag beshcichteter Halbspiegel (D-Shaped)
M(08-C)	400-1300		400-1300-NOPA-1	Spiegel	Balzers Optics	BB Silflex - MK II
Pr(01-C)	400-1300		400-1300-NOPA-1	Prisma	Edmund Optics	SF10 Prisma, Prismenkompressor
Pr(02-C)	400-1300		400-1300-NOPA-1	Prisma	Edmund Optics	SF10 Prisma, Prismenkompressor
M(09-C)	400-1300		400-1300-NOPA-1	Spiegel	Balzers Optics	BB Silflex - MK II
L(02-C)(ma)	800-1000		800-1000-NOPA-1	Linse		Quarzlinse, f = 100 mm
BBO(01-C)(ma)	800-1000		800-1000-NOPA-1	BBO-Kristall		
L(03-C)(ma)	400-500		400-500-NOPA-1	Linse		Quarzlinse, f = 100 mm
M(01-D)	775		775-NOPA-2	Spiegel	ThorLabs	HR 775nm / 45º
M(02-D)	775	270	775-NOPA-2	Spiegel	ThorLabs	HR 775nm / 45º
M(03-D)(H)	400-1300		400-1300-NOPA-2	Spiegel	ThorLabs	Ag beschichteter Hohlspiegel, f = 100 mm
M(04-D)	400-1300		400-1300-NOPA-2	Spiegel	Balzers Optics	BB Silflex - MK II
M(05-D)(ma)	400-1300		400-1300-NOPA-2	Spiegel	Balzers Optics	BB Silflex - MK II, klappbar
M(06-D)	400-1300		400-1300-NOPA-2	Spiegel	Balzers Optics	BB Silflex - MK II
M(07-D)	400-1300		400-1300-NOPA-2	Spiegel	Balzers Optics	BB Silflex - MK II
M(08-D)(ma)	400-1300		400-1300-NOPA-2	Spiegel	Balzers Optics	BB Silflex - MK II, herausnehmbar
M(09-D)(D)	400-1300		400-1300-NOPA-2	Spiegel	ThorLabs	D-Shape
M(010-D)	400-1300		400-1300-NOPA-2	Spiegel	Balzers Optics	BB Silflex - MK II
Pr(01-D)	400-1300		400-1300-NOPA-2	Prisma	Edmund Optics	SF10 Prisma, Prismenkompressor
Pr(02-D)	400-1300		400-1300-NOPA-2	Prisma	Edmund Optics	SF10 Prisma, Prismenkompressor
M(011-D)	400-1300		400-1300-NOPA-2	Spiegel	Balzers Optics	BB Silflex - MK II
M(01-E)	775		775-Gate	Spiegel	Laser Components	HR 775nm / 45º
M(02-E)	775		775-Gate	Spiegel	Laser Components	HR 775nm / 45º
M(03-E)(ma)	775		775-Gate	Spiegel	Laser Components	HR 775nm / 45º, Verzögerungsstrecke, manuell
M(04-E)(ma)	775		775-Gate	Spiegel	Laser Components	HR 775nm / 45º, Verzögerungsstrecke, manuell
M(05-E)	775		775-Gate	Spiegel	Laser Components	HR 775nm / 45º
M(06-E)	775	120	775-Gate	Spiegel	Laser Components	HR 775nm / 45º
M(07-E)(Lift)	775		775-Gate	Spiegel	Laser Components	HR 775nm / 45º
M(08-E)(Lift)	775		775-Gate	Spiegel	Laser Components	HR 775nm / 45º
M(09-E)(ma)	775		775-Gate	Spiegel	Laser Components	HR 775nm / 45º, einsetzbar für Kompressor
M(010-E)	775		775-Gate	Spiegel	Laser Components	HR 775nm / 45º
M(011-E)	775		775-Gate	Spiegel	Laser Components	HR 775nm / 45º
M(012-E)(ma)	775		775-Gate	Spiegel	Laser Components	HR 775nm / 45º, einsetzbar für Kompressor
M(01-F)(ma)	775	10	Autocorrelator	Spiegel	LC / Balzers Optics	HR 775nm / BB Silflex - MK II / 45º
M(02-F)(ma)	400-1300		Autocorrelator	Spiegel	Balzers Optics	BB Silflex - MK II, klappbar
M(03-F)	400-1300		Autocorrelator	Spiegel	Balzers Optics	BB Silflex - MK II
M(04-F)(ma)	400-1300		Autocorrelator	Spiegel	Balzers Optics	BB Silflex - MK II, klappbar

Tab. 9.1-3 *Teil 2 der Auflistung und Legende der optischen Komponente**n**.*

9.1.2 Spektroelektrochemie

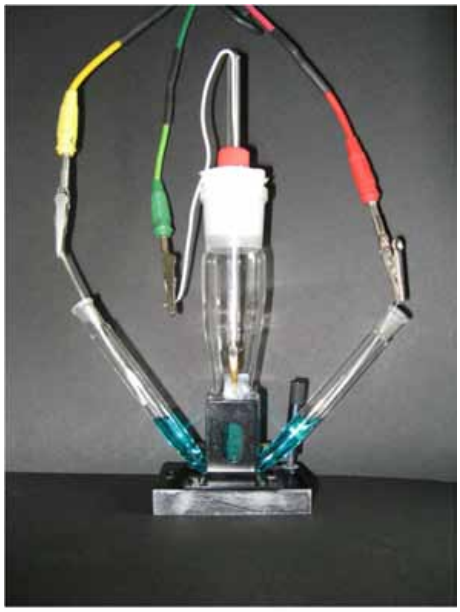


Abb. 9.1-3: *Dreihalsmesszelle mit Platin-Netz (WE) (Mitte), Silberdraht (RE) (links) und Platin-Blech (rechts) für eine UV/Vis-NIR-Absorption-Spektroelektrochemie-Messung.*[232]

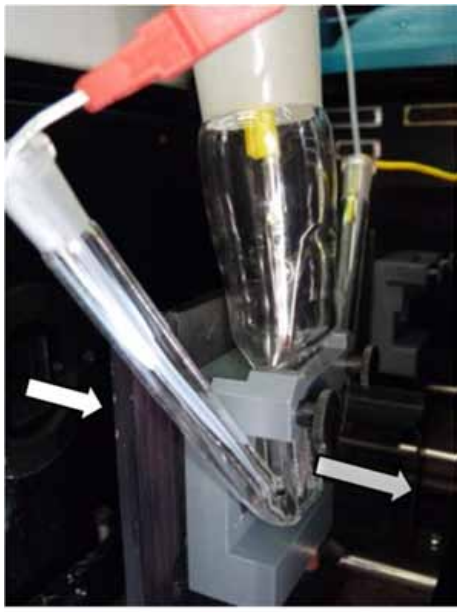


Abb. 9.1-4: *Aufbau einer in-situ UV/Vis-NIR-Absorption-Spektroelektrochemie-Messung mit Drei-Elektrodenanordnung.*

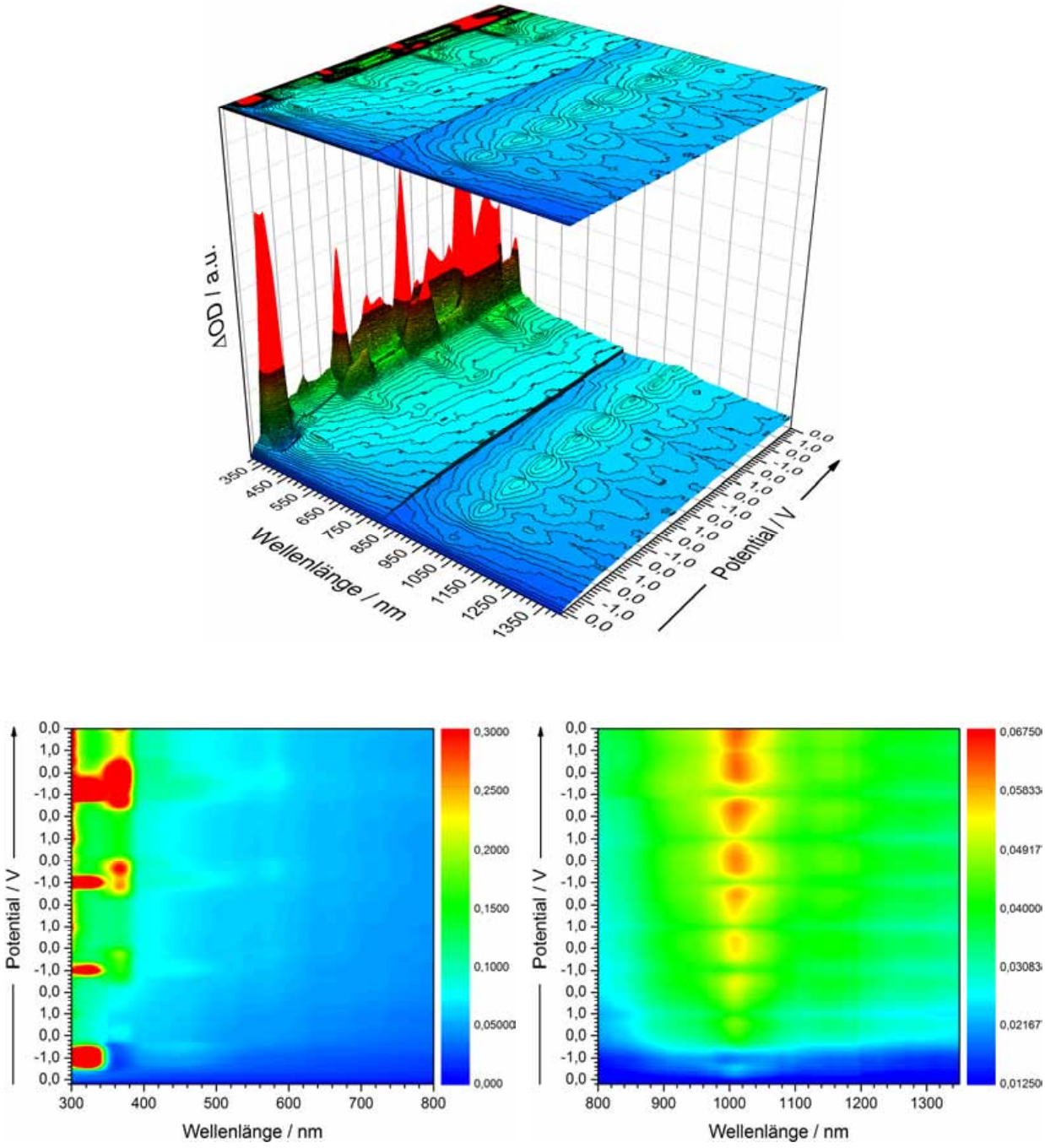


Abb. 9.1-5: *Differentielle Spektren der UV/Vis-NIR-Absorption-Spektroelektrochemie-Messung des Systems CoMoCat in THF mit $N(tBu)_4PF_6$ (0,05 M) (oben), Vergrößerung des Vis-Bereiches der SEC-Messung (unten, links) und Vergrößerung des NIR-Bereiches (unten rechts) über 4 Zyklen zwischen -1,0 und +1,0 V vs. Ag-Draht.*

Abb. 9.1-6: *Aufbau einer FT-Raman-Spektroelektrochemie-Messung (λ_{Ex} = 1064 nm) mit einer Dreihalszelle und einer Drei-Elektrodenanordnung.*

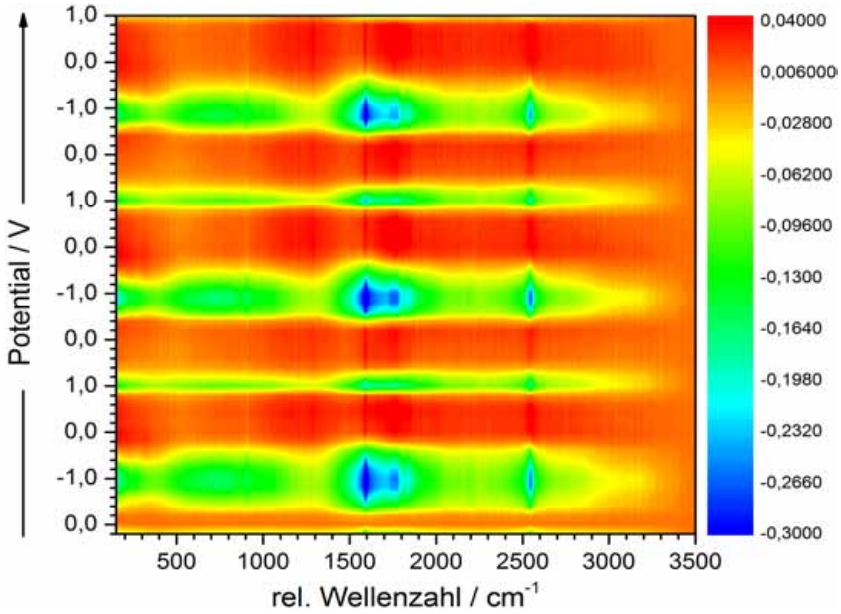


Abb. 9.1-7: *Differentielle Spektren einer FT-Raman-Spektroelektrochemie-Messung (λ_{Ex} = 1064 nm) des Systems CoMoCat in THF mit $N(tBu)_4PF_6$ (0,05 M)über 3 Zyklen zwischen -1,0 und +1,0 V vs. Ag-Draht.*

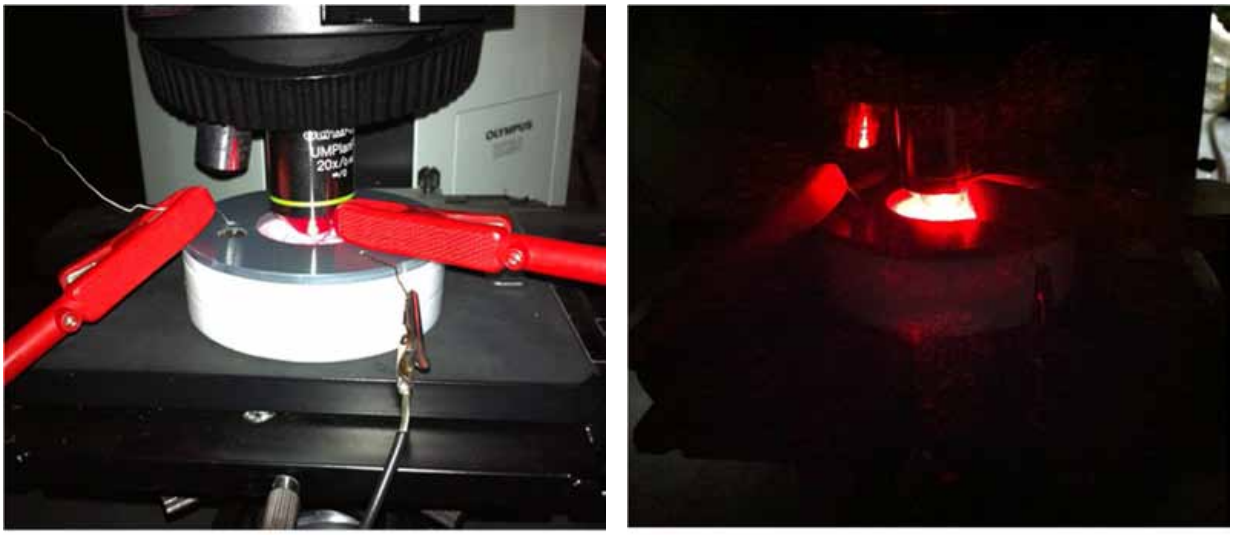


Abb. 9.1-8: *Aufbau einer Ramanmikroskop-Spektroelektrochemie-Messung (λ_{Ex} = 632,8 nm) mit einer Mikroskopmesszelle und einer Drei-Elektrodenanordnung.*

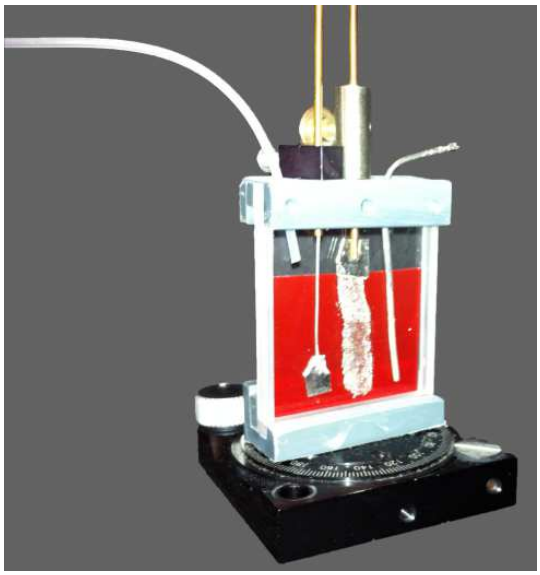


Abb. 9.1-9: *Messzelle mit Platin-Netz (WE) (Mitte), Silberdraht (RE) (rechts) und Platin-Blech (links) auf einem freidrehbaren Winkeltisch für eine NIR-Emission-Spektroelektrochemie-Messung.*

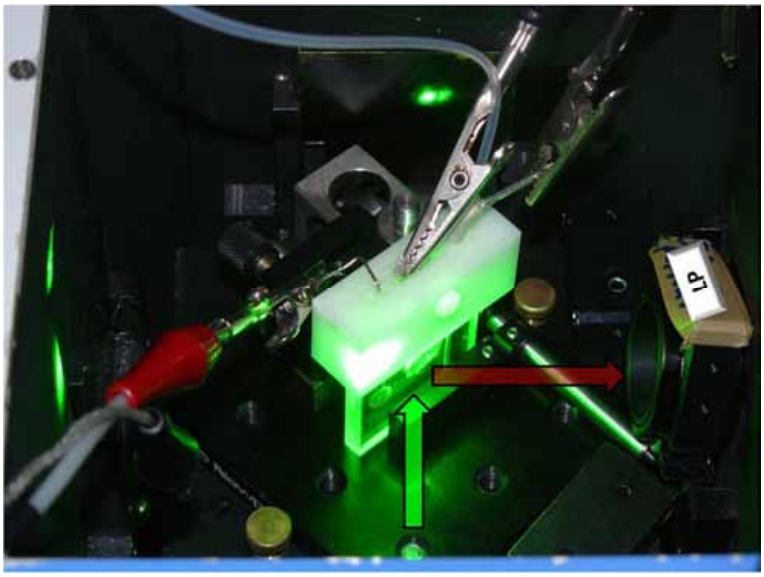


Abb. 9.1-10: *Aufbau einer in-situ NIR-Emission-Spektroelektrochemie-Messung mit Laseranregung (λ_{Ex} = 532 nm) und einer Drei-Elektrodenanordnung und 800 nm Langpassfilter.*

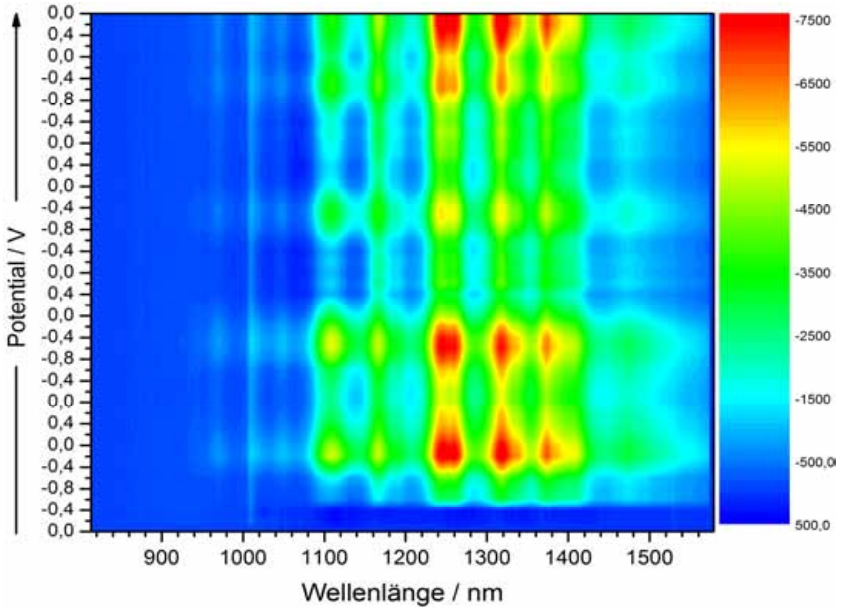


Abb. 9.1-11: *Differentielle Spektren einer NIR-Emission-Spektroelektrochemie-Messung (λ_{Ex} = 532 nm) des Systems HipCO/SDBS in D_2O mit NaCl (0,05 M) über 4 Zyklen zwischen +0,4 und -0,8 V vs. Ag-Draht.*

9.1.3 FluoroLog3-Emissionsmessungen

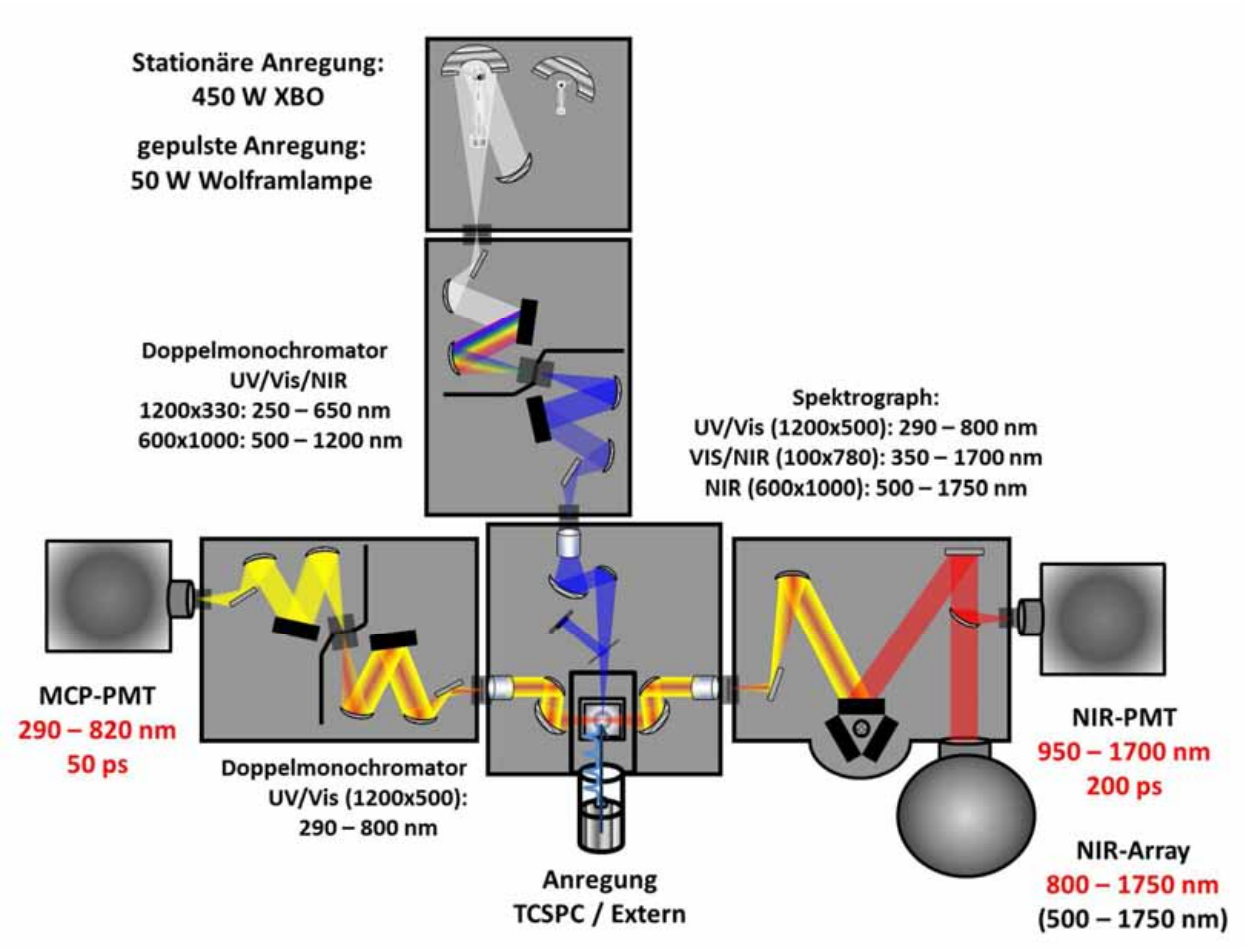


Abb. 9.1-12: *Detaillierter Aufbau des FluoroLog3 in T-Konfiguration mit stationärer Fluoreszenzspektroskopie im UV/Vis-NIR-Bereich (rechte Seite) und zeitaufgelöste Fluoreszenzspektroskopie im UV/Vis- Bereich (linke Seite) sowie separat im NIR-Bereich (rechte Seite).*

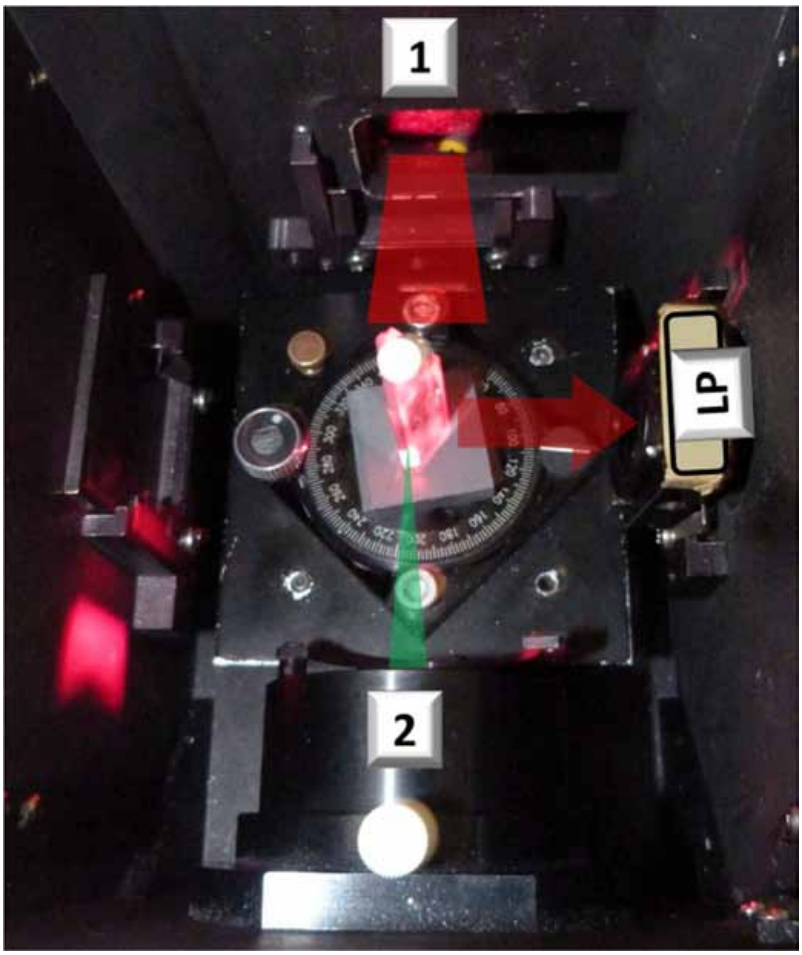


Abb. 9.1-13: *Aufbau für NIR-Emissionsmessungen am FluoroLog3 mit einer Dreieckküvette und einem winkelabhängigen Probenhalter. (1): Anregung für 3D Messungen mittels 450 W XBO-Lampe, (2): Anregung mittels externer Anregungsquelle (Laser), (LP): 800 nm Langpassfilter.*

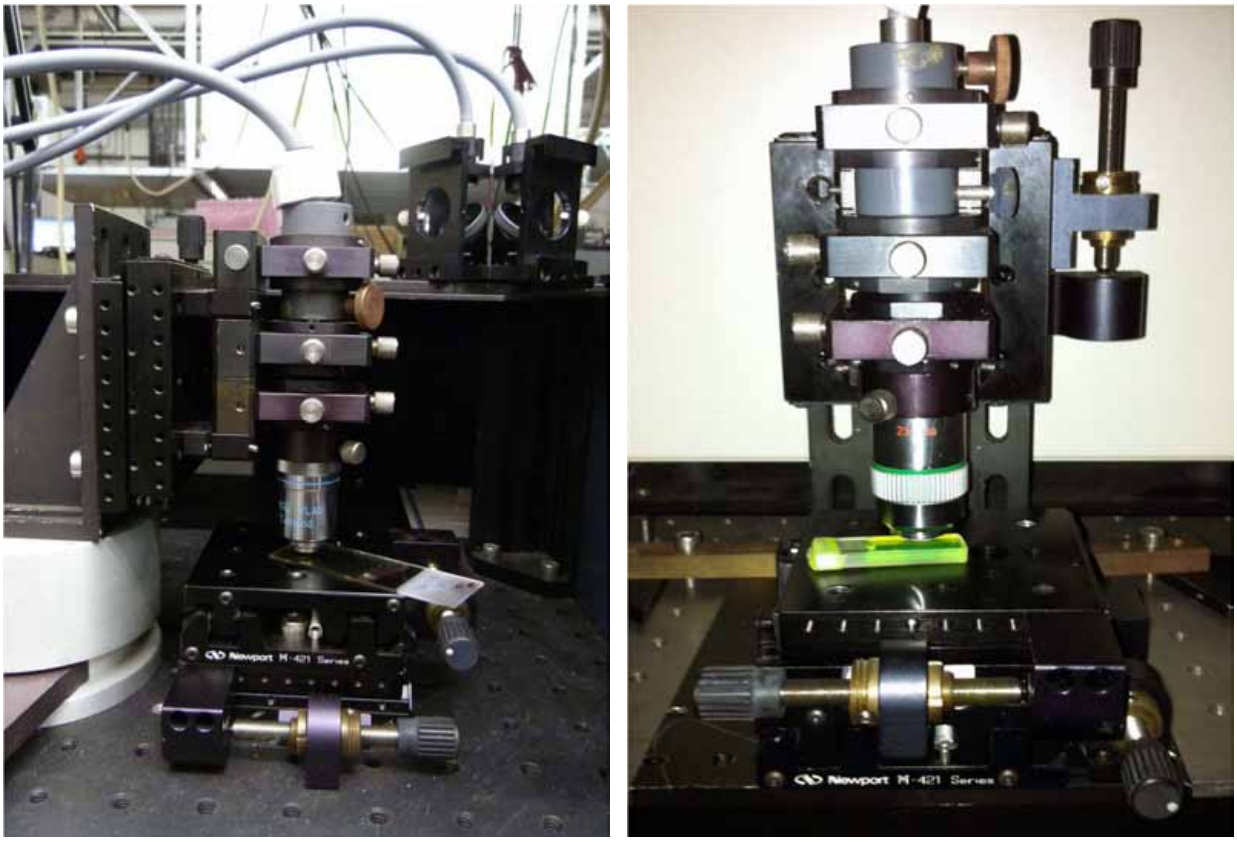


Abb. 9.1-14: *Aufbau für Messungen der Emissionen (TCSPC, NIR-Emission) unter einen 180° Winkel am FluoroLog3 mit einer Y-Faser und verschiedener Mikroskopobjektive (Filme, Flüssigkeiten, etc.).*

9.2 Spektroskopischer Anhang – 1

9.2.1 Referenzsystem 1: HipCO/SDBS

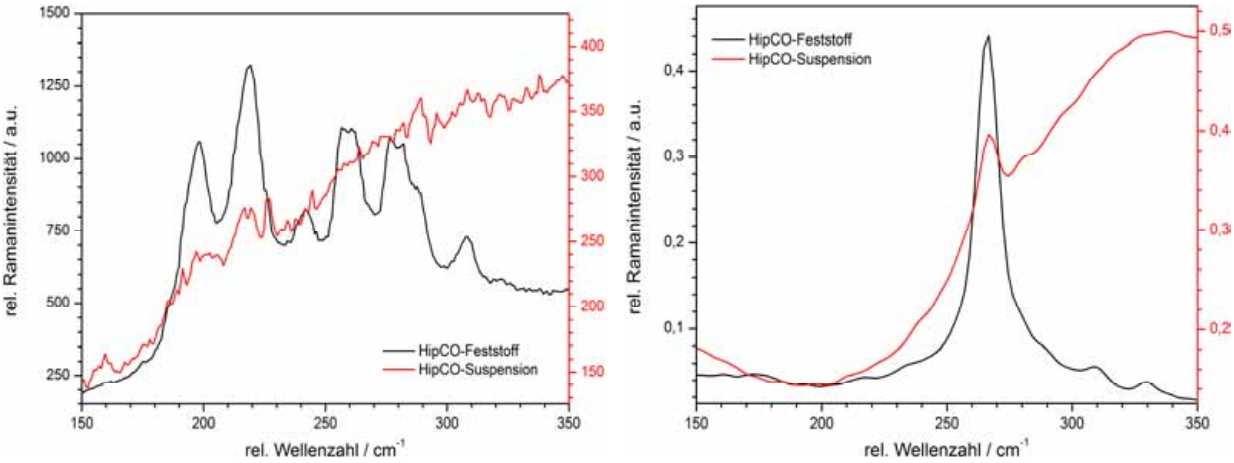


Abb. 9.2-1: *Ramanmikroskopspektren (λ_{Ex} = 633 nm) (links) und FT-Ramanspektren (λ_{Ex} = 1064 nm) (rechts) mit Vergrößerung der RBM-Region des Systems HipCO/SDBS in D_2O.*

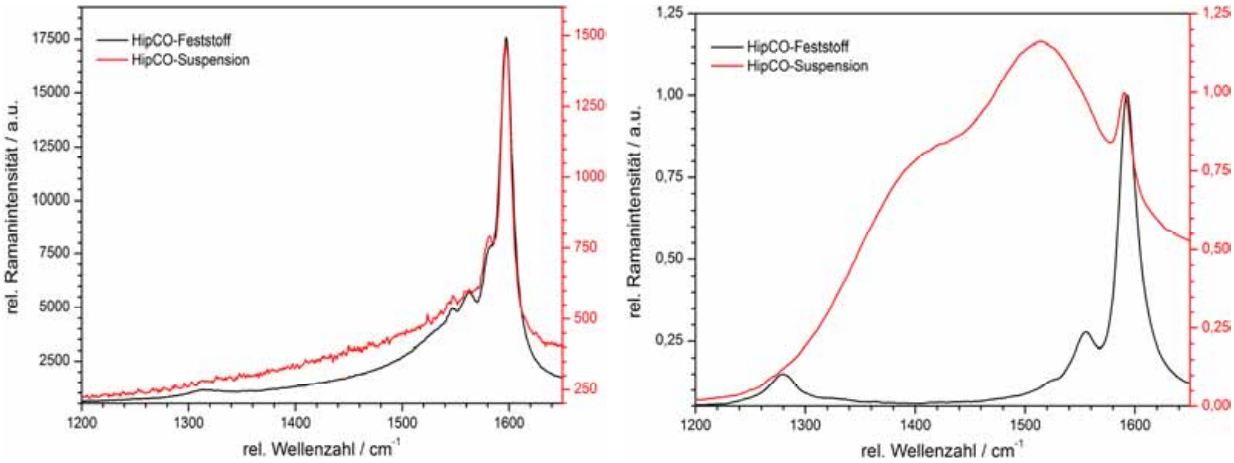


Abb. 9.2-2: *Ramanmikroskopspektren (λ_{Ex} = 633 nm) (links) und FT-Ramanspektrum (λ_{Ex} = 1064 nm) (rechts) mit Vergrößerung der HEM-Region des Systems HipCO/SDBS in D_2O.*

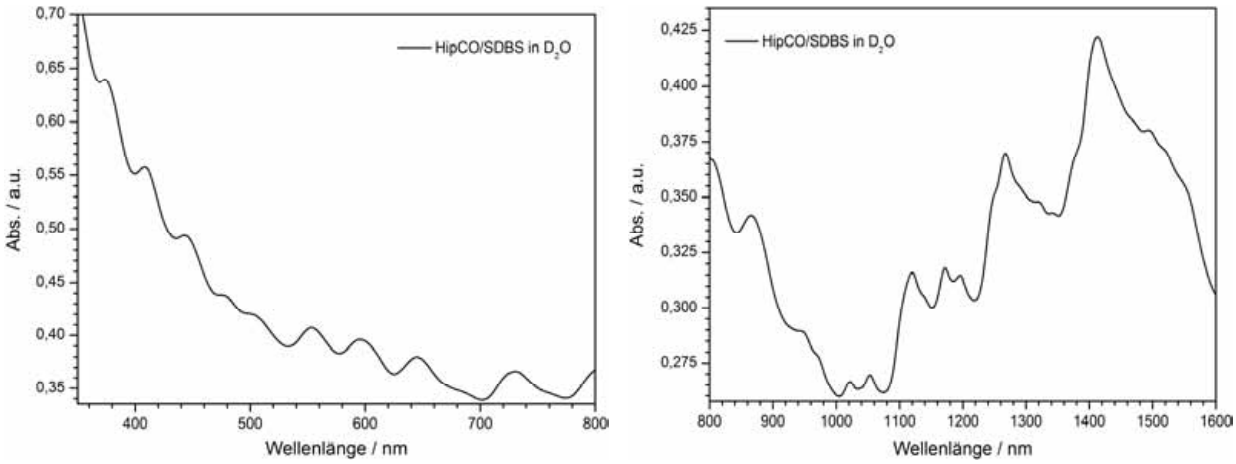


Abb. 9.2-3: *UV/Vis-NIR-Absorptionsspektren mit Vergrößerung der UV/Vis-Region (links) und der NIR-Region (rechts) einer HipCO/SDBS-Suspension in D_2O.*

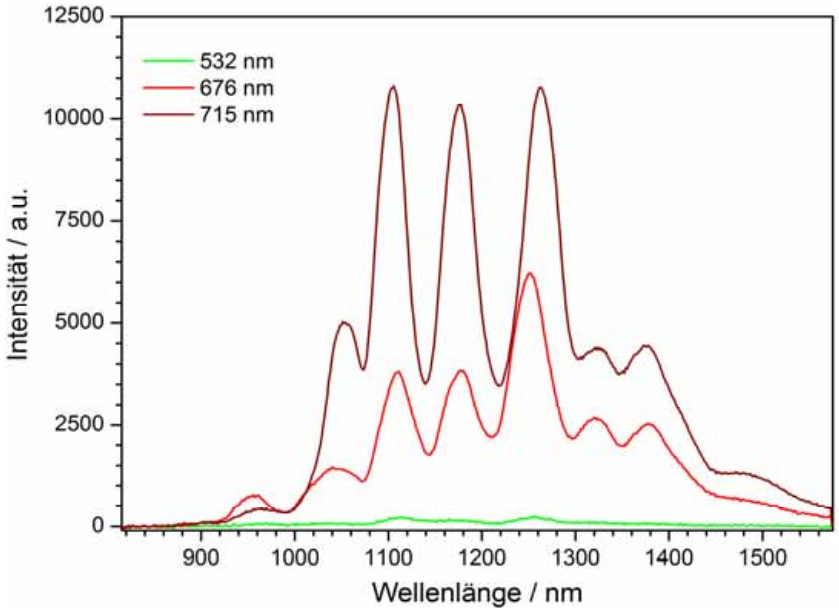


Abb. 9.2-4: *NIR-Emissionspektren bei verschiedenen Anregungswellenlängen einer HipCO/SDBS-Suspension in D_2O.*

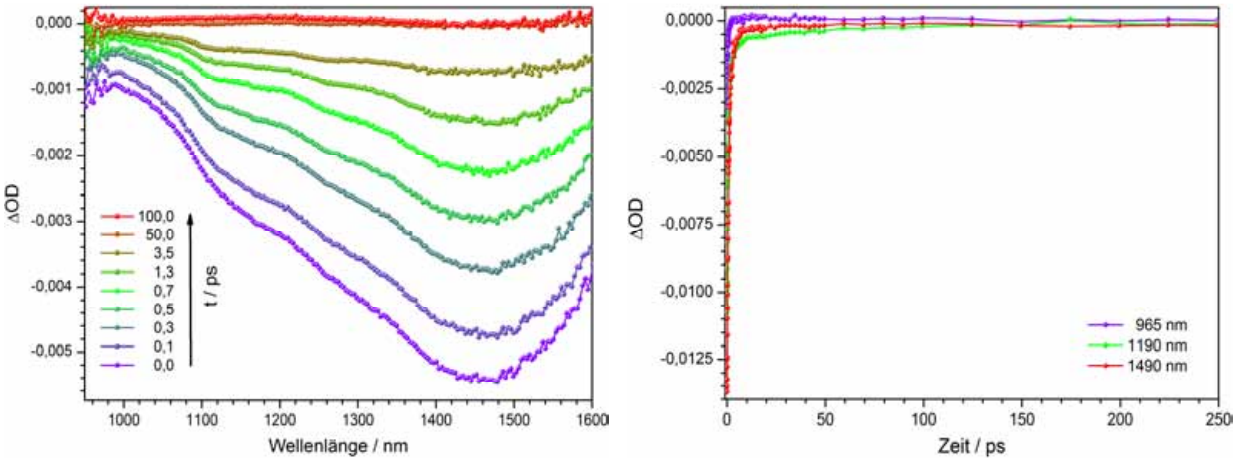


Abb. 9.2-5: *fs transiente Absorptionsspektren (λ_{Ex} = 775 nm, P = 200 nJ) im exNIR-Bereich (links) und dazugehörige Zeitprofile (rechts) einer HipCO/SDBS-Suspension in D_2O.*

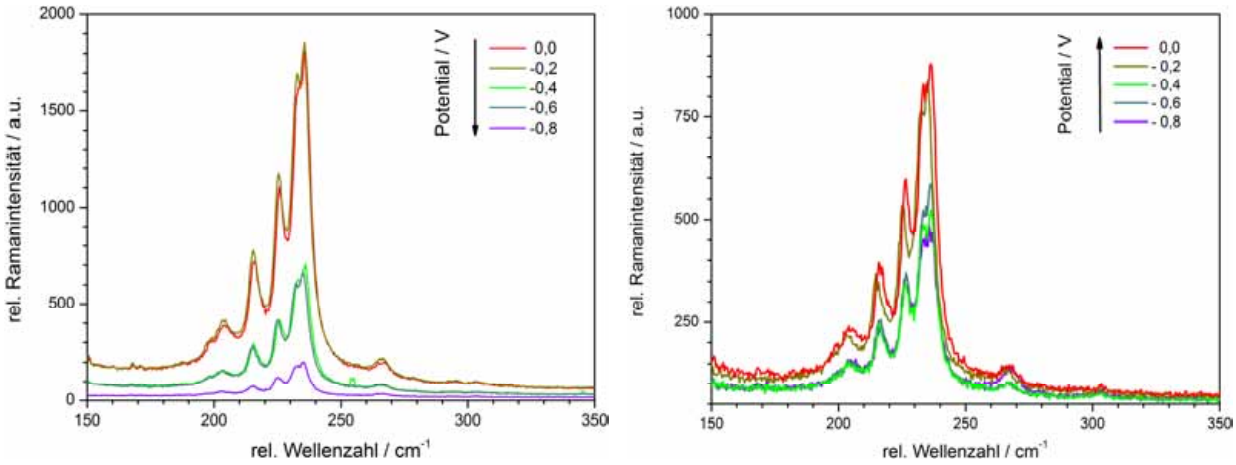


Abb. 9.2-6: *Vergrößerung der RBM-Region der Ramanmikroskop-Spektroelektrochemie-Messung (λ_{Ex} = 800 nm) des Systems HipCO/SDBS in D_2O mit NaCl (0,05 M) mit zunehmenden reduktiven Potentialen (links) und zunehmenden oxidativen Potentialen (rechts) vs. Ag-Draht.*

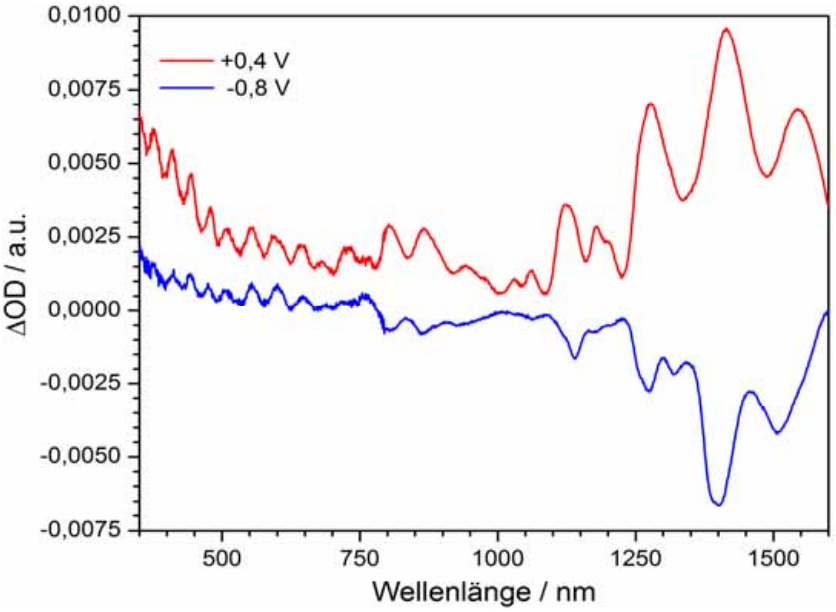


Abb. 9.2-7: *Differentielle Spektren der UV/Vis-NIR-Absorption-Spektroelektrochemie-Messung des Systems HipCO/SDBS in D_2O mit NaCl (0,05 M) bei +0,4 und -0,8 V vs. Ag-Draht.*

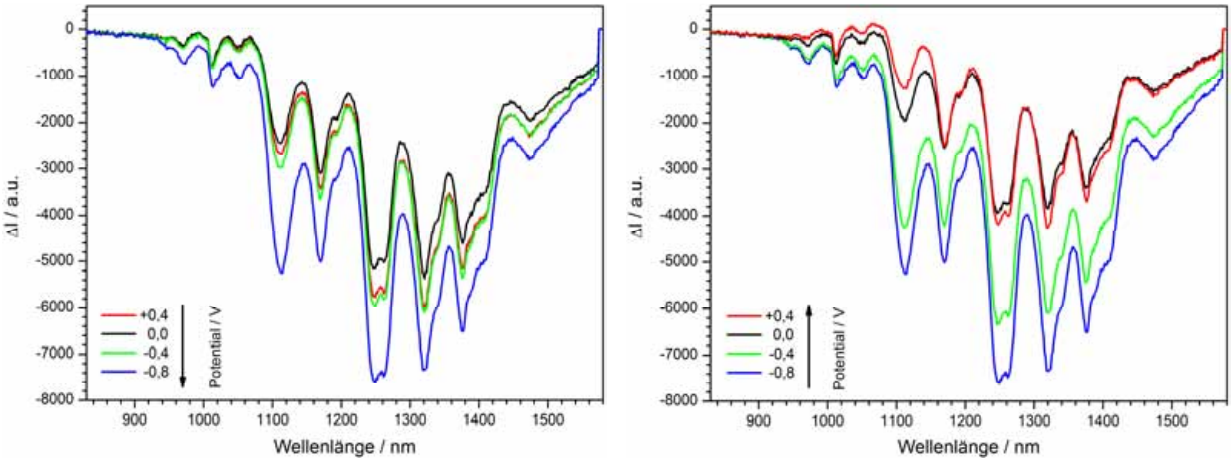


Abb. 9.2-8: *Differentielle Spektren der NIR-Emission-Spektroelektrochemie-Messung (λ_{Ex} = 532 nm) des Systems HipCO/SDBS in D_2O mit NaCl (0,05 M) mit zunehmenden reduktiven Potentialen (links) und zunehmenden oxidativen Potentialen (rechts) vs. Ag-Draht.*

9.2.2 Referenzsystem 2: HipCO-Ph

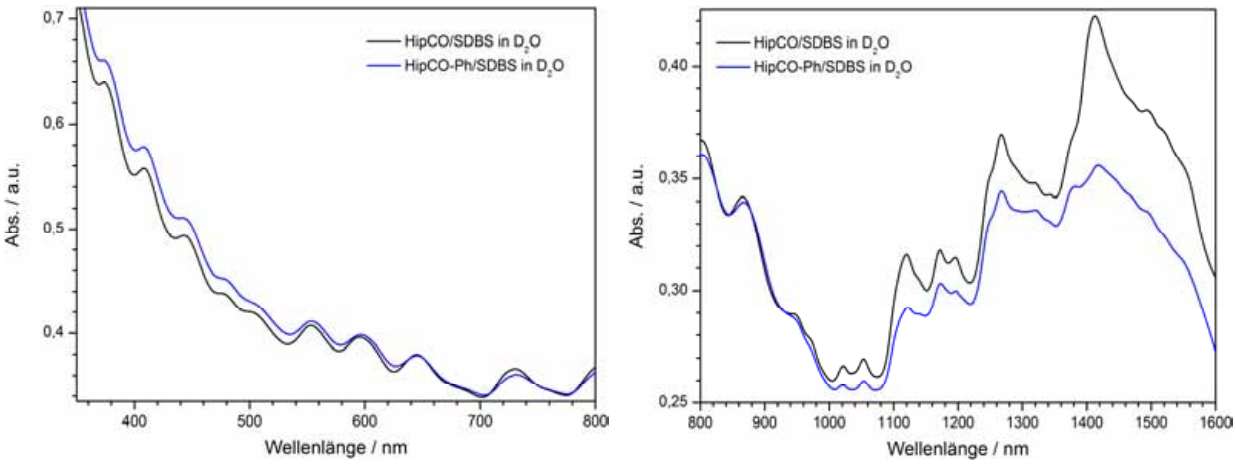


Abb. 9.2-9: *UV/Vis-NIR-Absorptionsspektren einer HipCO/SDBS- und HipCO-Ph/ SDBS-Suspension in D_2O mit Vergrößerung der UV/Vis-Region (links) und der NIR-Region (rechts).*

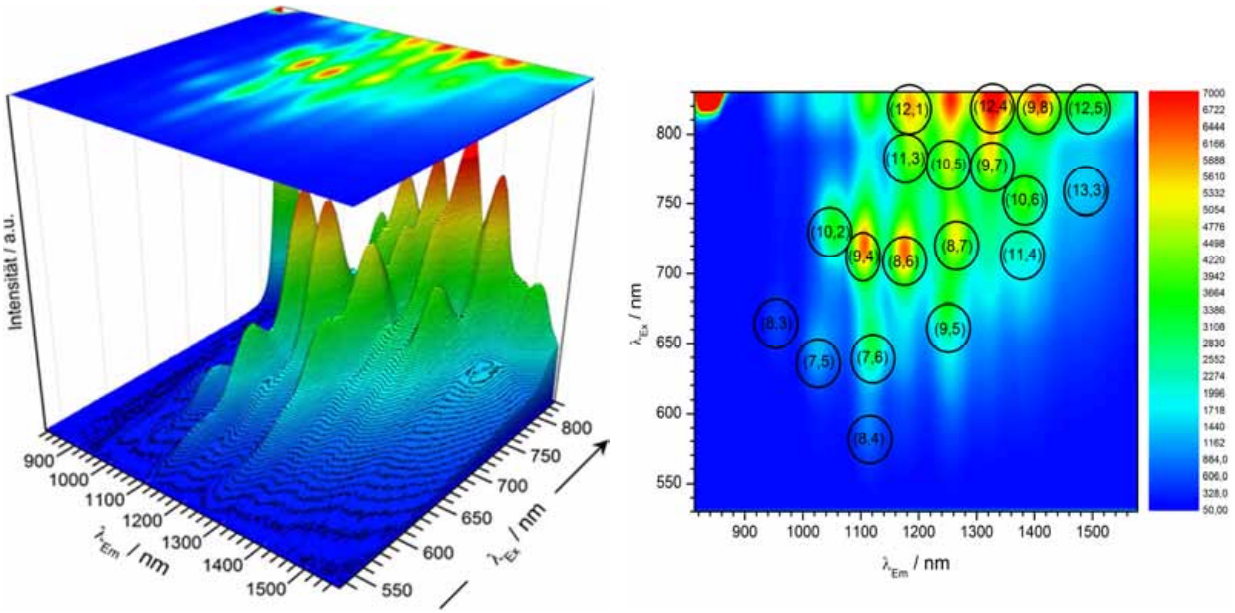


Abb. 9.2-10: *3D Scan einer NIR-Emissionsmessung des Systems HipCO-Ph/ SDBS in D_2O, 3D Darstellung (links) und 2D Projektion mit (n,m) Zuordnung (rechts).*

9.2.3 Nanohybridsystem: HipCO-Fc

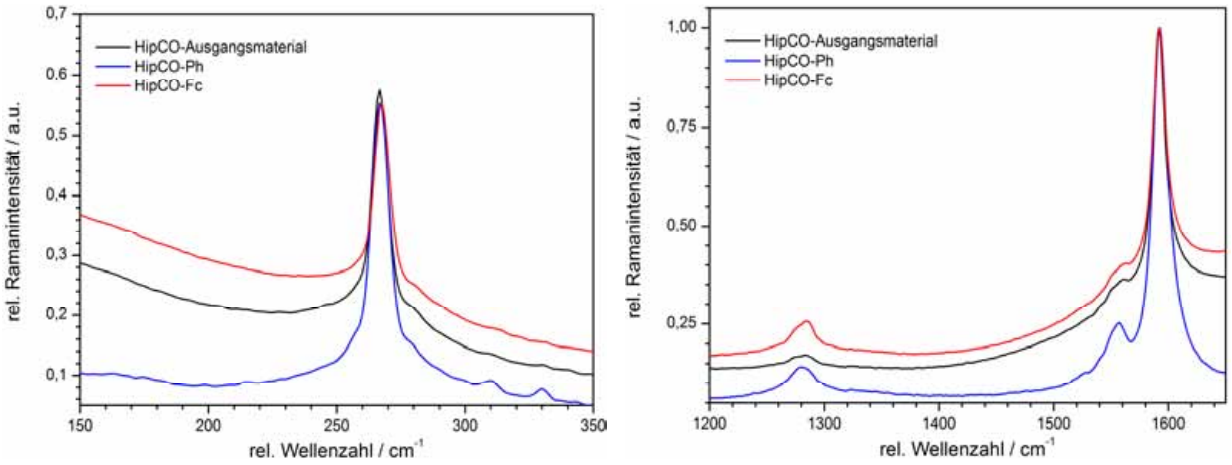


Abb. 9.2-11: *FT-Ramanspektren (λ_{Ex} = 1064 nm) der Feststoffe: HipCO, HipCO-Ph, und HipCO-Fc mit Vergrößerung der RBM-Region (links) und HEM-Region (rechts).*

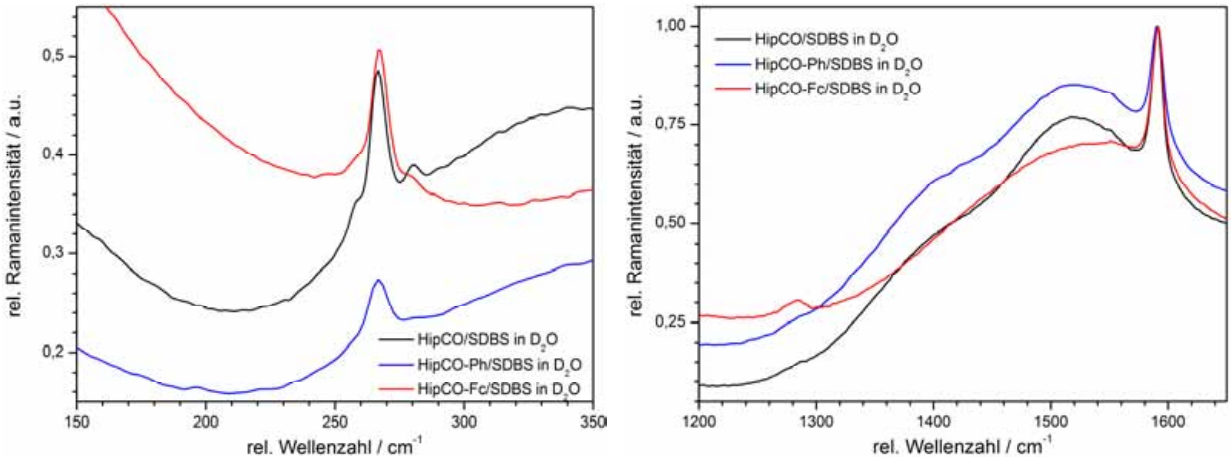


Abb. 9.2-12: *FT-Ramanspektren (λ_{Ex} = 1064 nm) der Suspensionen: HipCO/SDBS, HipCO-Ph/SDBS und HipCO-Fc/SDBS in D_2O mit Vergrößerung der RBM-Region (links) und HEM-Region (rechts).*

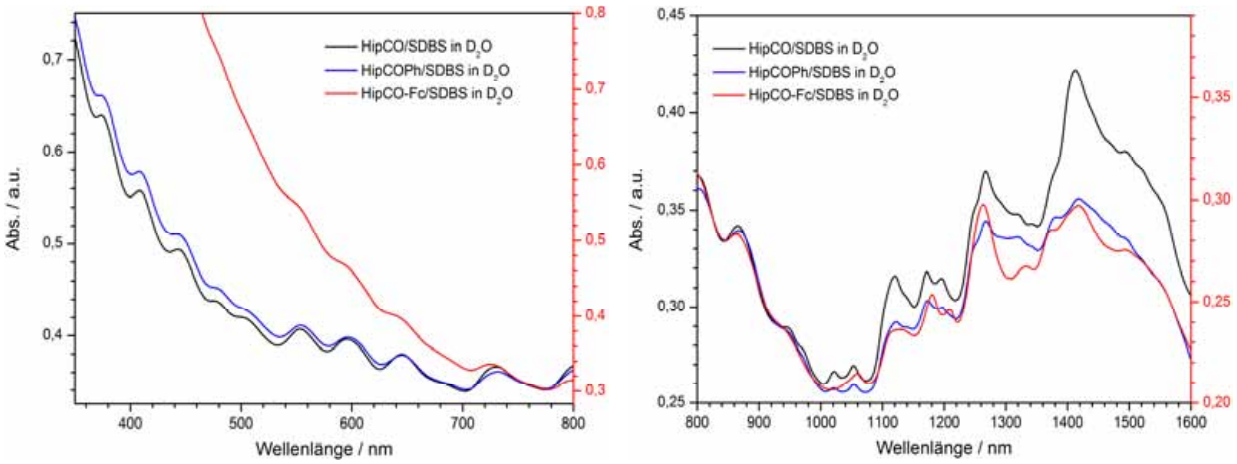


Abb. 9.2-13: *UV/Vis-NIR-Absorptionsspektren der Suspensionen: HipCO/SDBS, HipCO-Ph/SDBS und HipCO-Fc/SDBS in D_2O mit Vergrößerung der UV/Vis-Region (links) und der NIR-Region (rechts).*

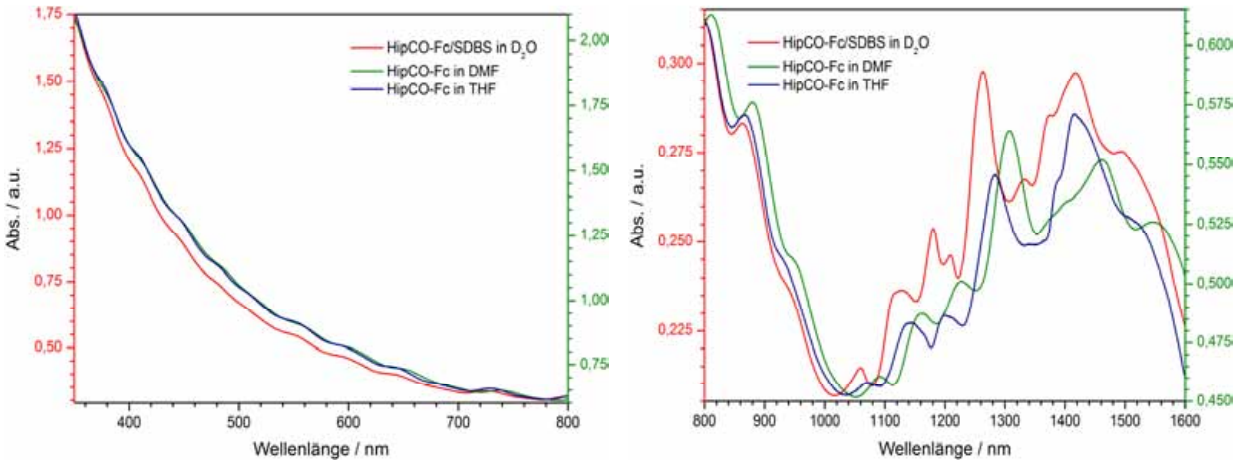


Abb. 9.2-14: *UV/Vis-NIR-Absorptionsspektren von HipCO-Fc in verschiedenen Lösungsmitteln mit Vergrößerung der UV/Vis-Region (links) und der NIR-Region (rechts).*

(n,m)	d_{SWCNT} / nm	λ_{Exp} (S_{22}) / nm	λ_{Lit} (S_{22}) / nm [6]	λ_{Exp} (S_{11}) / nm	λ_{Lit} (S_{11}) / nm [6]
(6,4)	0,70	600	588	878	876
(6,5)	0,76	553	567	944	975
(10,2)	0,88	738	734	1094	1053
(8,4)	0,84	553	587	1161	1118
(11,3)	1,01	810	792	1226	1197
(8,7)	1,03	738	728	1307	1267
(9,8)	1,17	810	809	1453	1414
(12,5)	1,20	810	795	1545	1496

Tab. 9.2-1 *Zusammenfassung der Absorptionsdaten des Systems HipCO-Fc in DMF.*

(n,m)	d_{SWCNT} / nm	λ_{Exp} (S_{22}) / nm	λ_{Lit} (S_{22}) / nm [6]	λ_{Exp} (S_{11}) / nm	λ_{Lit} (S_{11}) / nm [6]
(7,3)	0,71	506	504	---	---
(6,4)	0,70	590	588	867	876
(6,5)	0,76	551	567	928	975
(7,5)	0,83	642	644	---	1023
(10,2)	0,88	731	734	1070	1053
(8,4)	0,84	590	587	1142	1118
(12,1)	1,00	802	798	1166	1171
(11,3)	1,01	802	792	1200	1197
(9,5)	0,98	684	671	---	1244
(8,7)	1,03	730	728	1285	1267
(12,4)	867	867	1342	1342	(12,4)
(10,6)	1,11	758	756	1388	1380
(9,8)	1,17	802	809	1416	1414
(12,5)	1,20	802	795	1515	1496

Tab. 9.2-2 *Zusammenfassung der Absorptionsdaten des Systems HipCO-Fc in THF.*

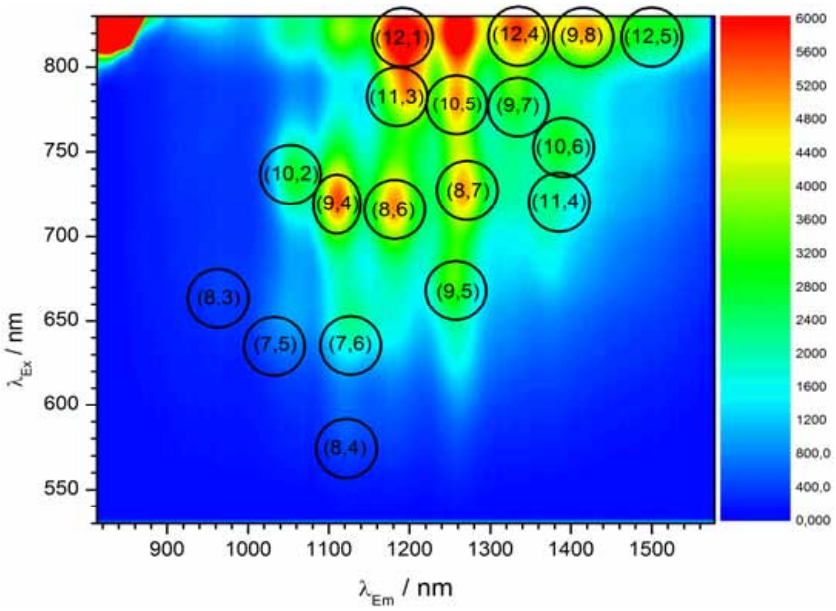


Abb. 9.2-15: *2D Projektion mit (n,m) Zuordnung einer 3D NIR-Emissionsmessung des Systems HipCO-Fc/SDBS in D_2O.*

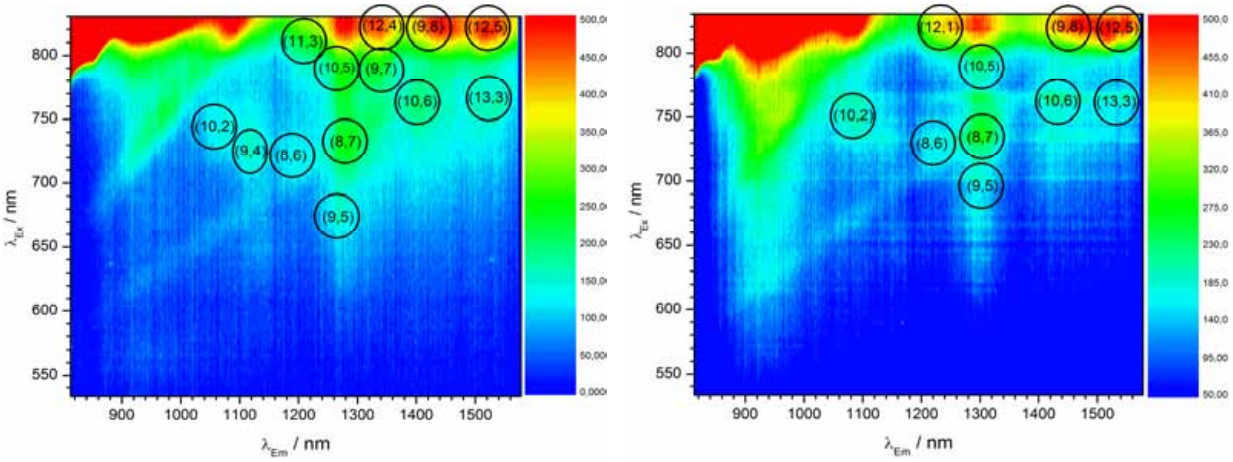


Abb. 9.2-16: *2D Projektionen mit (n,m) Zuordnungen von 3D NIR-Emissionsmessungen der Systeme HipCO-Fc in DMF (links) und THF (rechts).*

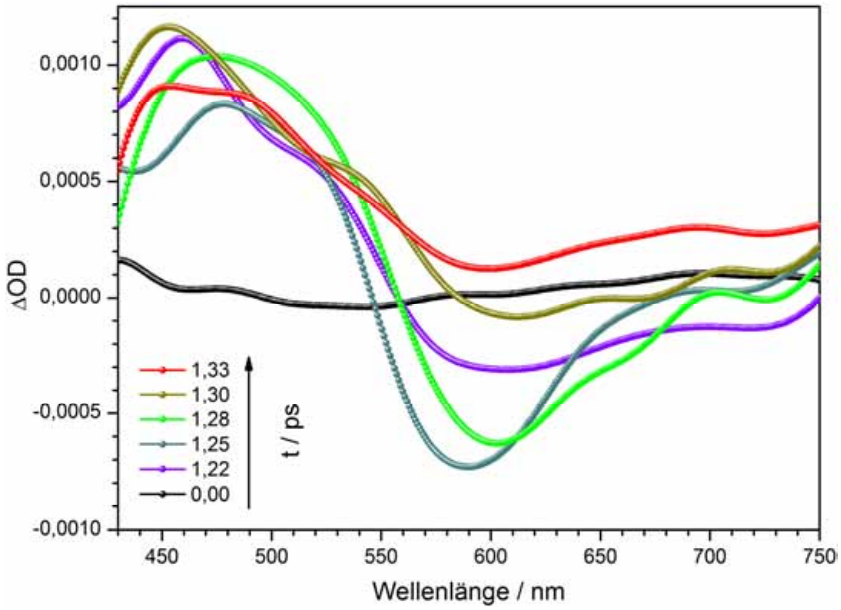


Abb. 9.2-17: *fs transiente Absorptionsspektren (λ_{Ex} = 387 nm, P = 200 nJ) einer HipCO-Fc-Suspension in DMF im Vis-Bereich.*

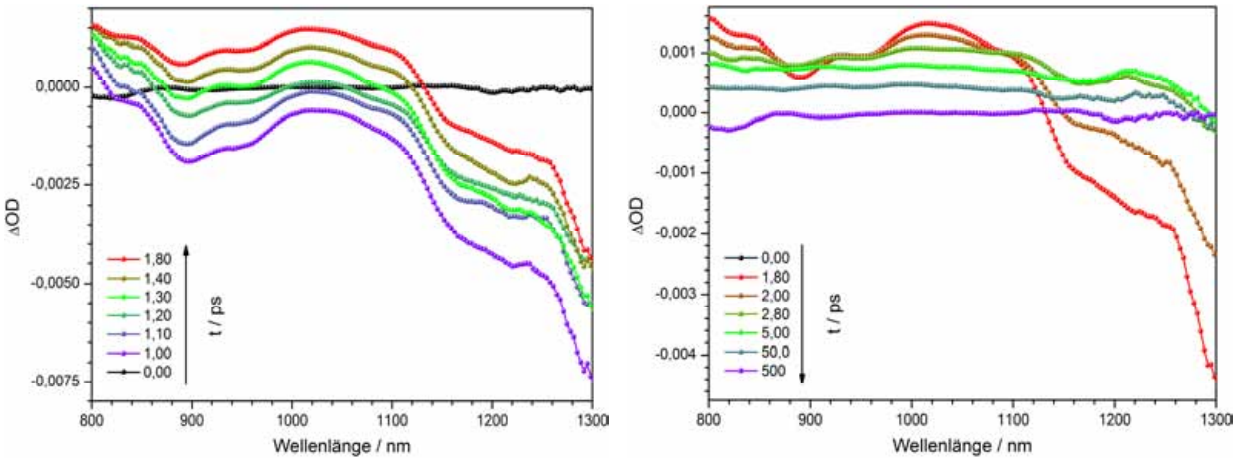


Abb. 9.2-18: *fs transiente Absorptionsspektren (λ_{Ex} = 387 nm, P = 200 nJ) einer HipCO-Fc-Suspension in DMF im NIR-Bereich.*

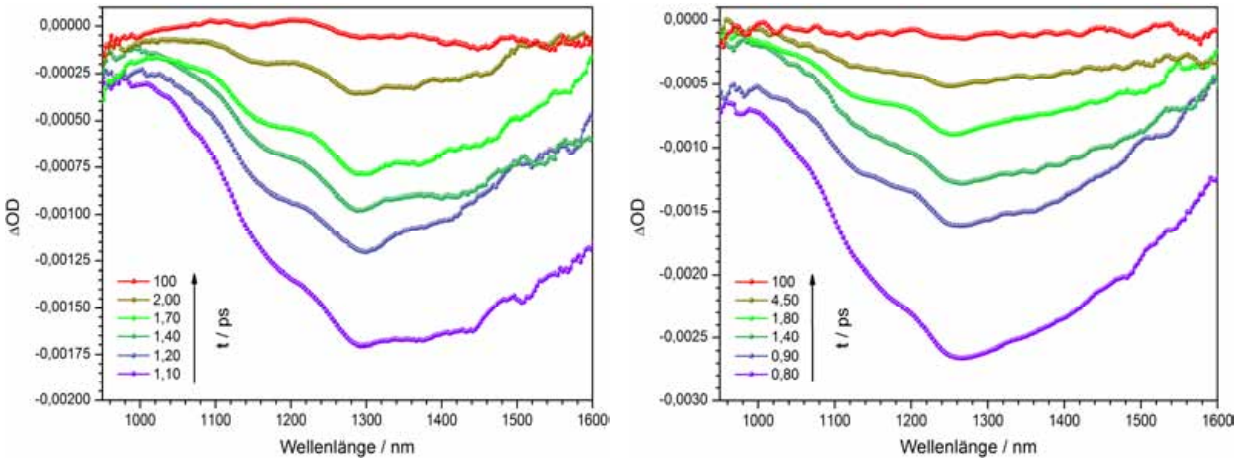


Abb. 9.2-19: *fs transiente Absorptionsspektren (λ_{Ex} = 775 nm, P = 200 nJ) einer HipCO-Fc/SDBS-Suspension in D_2O (links) und HipCO-Fc-Suspension in DMF (rechts) im exNIR-Bereich.*

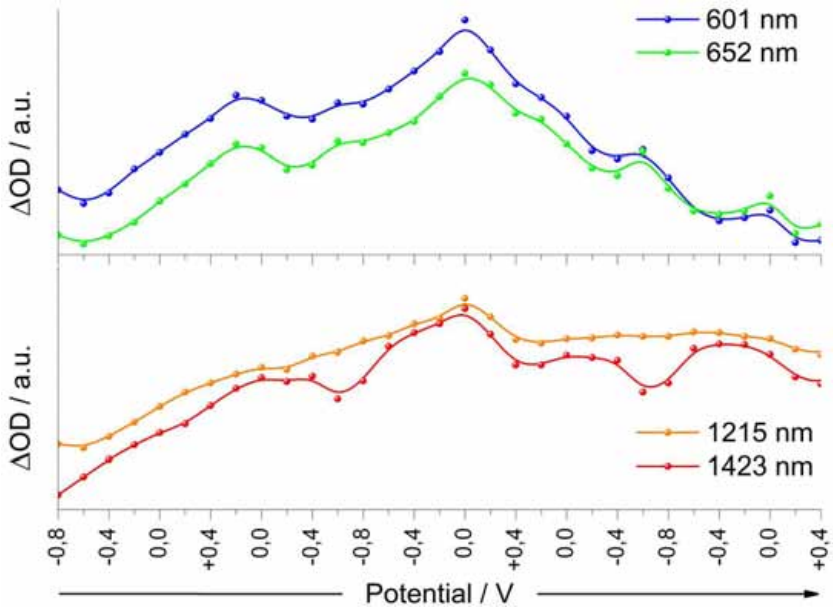


Abb. 9.2-20: *Potentialabhängigkeit von Absorptionsbanden des Systems HipCO-Fc/SDBS in D_2O mit NaCl (0,05 M) über 3 Zyklen zwischen +0,4 und -0,8 V vs. Ag-Draht.*

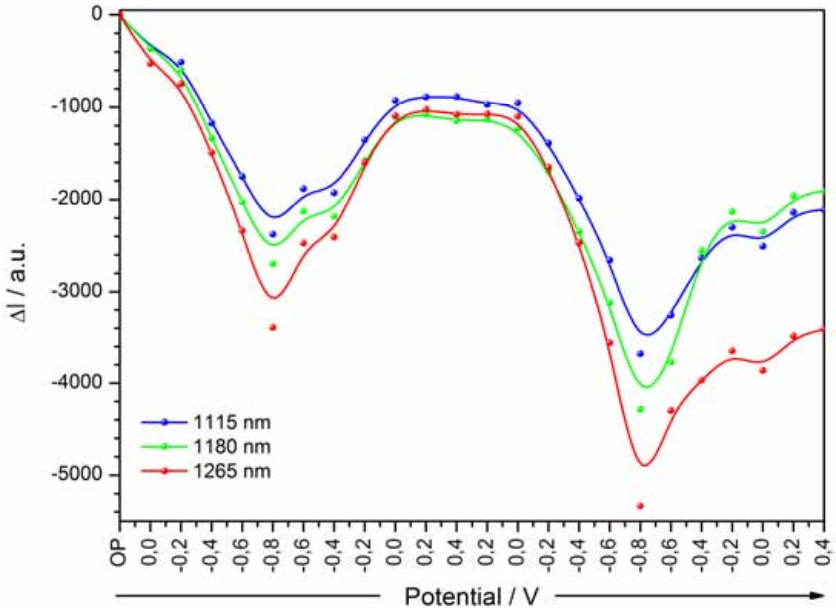


Abb. 9.2-21: *Potentialabhängigkeit von Emissionsbanden (λ_{Ex} = 532 nm) des Systems HipCO-Fc/SDBS in D_2O mit NaCl (0,05 M) über 2 Zyklen zwischen +0,4 und -0,8 V vs. Ag-Draht.*

9.2.4 Nanohybridsystem: HipCO-Linker-DPA / Fc

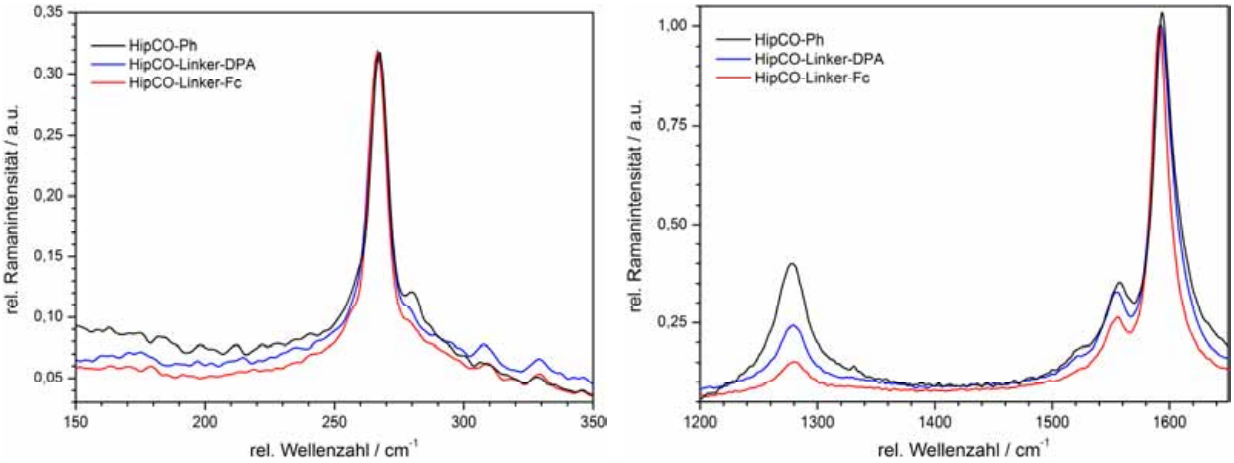


Abb. 9.2-22: *FT-Ramanspektren (λ_{Ex} = 1064 nm) der Feststoffe: HipCO-Ph, HipCO-Linker-DPA und HipCO-Linker-Fc mit Vergrößerung der RBM-Region (links) und HEM-Region (rechts).*

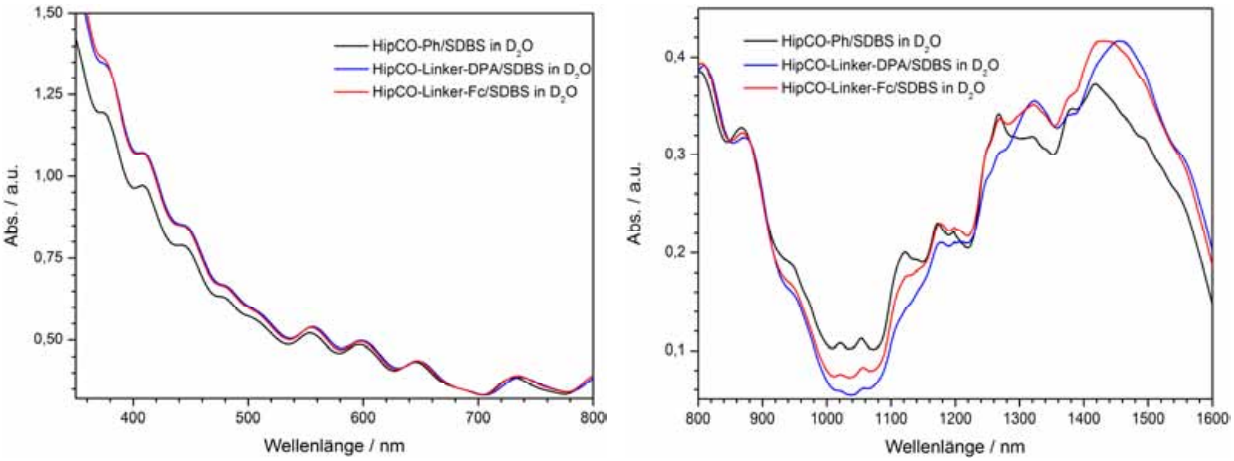


Abb. 9.2-23: *UV/Vis-NIR-Absorptionsspektren einer HipCO-Ph/SDBS-, HipCO-Linker-DPA/SDBS- und HipCO-Linker-Fc/SDBS-Suspension in D_2O mit Vergrößerung der UV/Vis-Region (links) und der NIR-Region (rechts).*

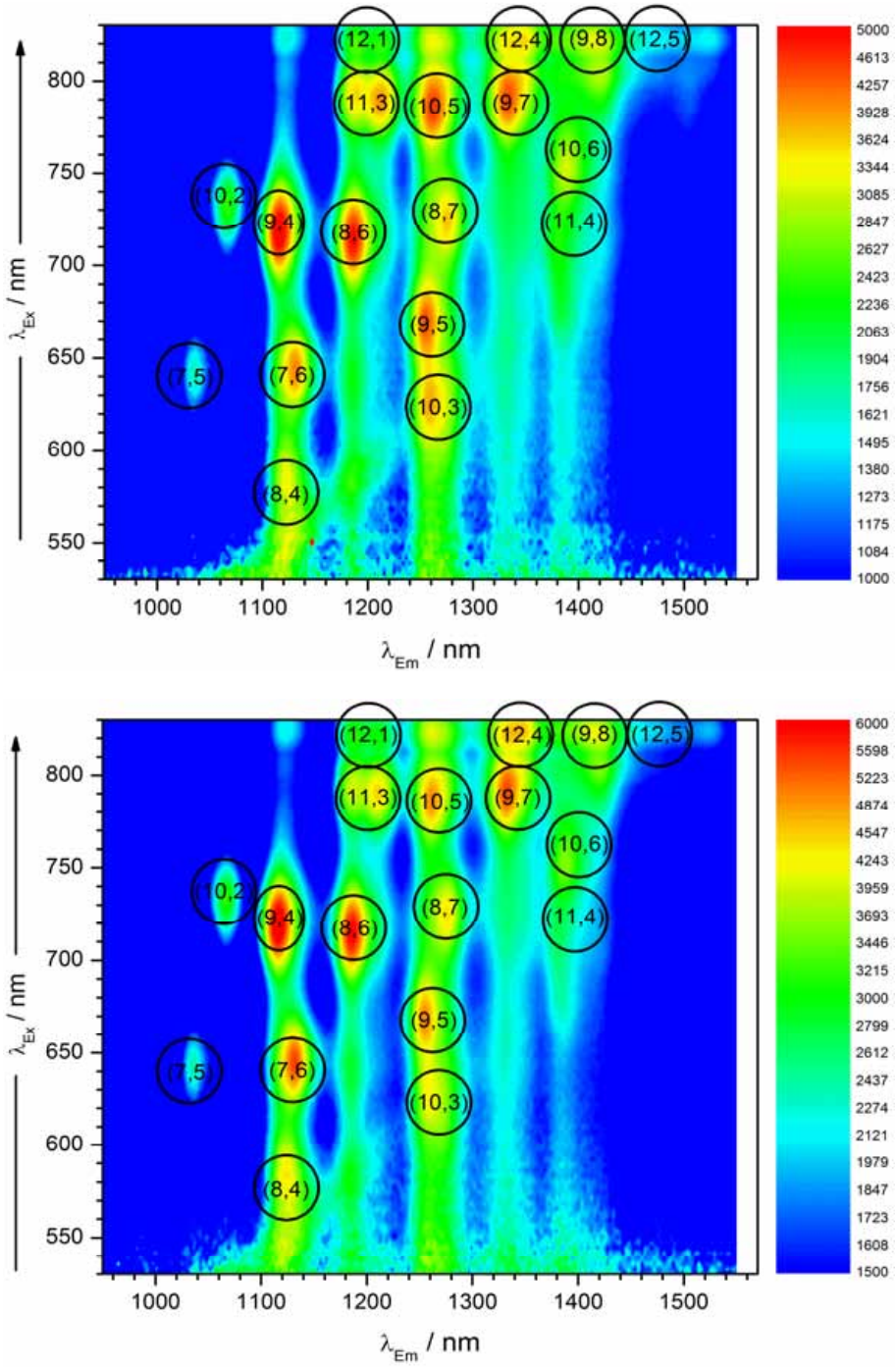


Abb. 9.2-24: *2D Projektion mit (n,m) Zuordnung der 3D NIR-Emissionsmessung einer HipCO-Linker-DPA/SDBS-Suspension in D_2O (oben) und einer HipCO-Linker-Fc/ SDBS-Suspension in D_2O (unten).*

9.3 Spektroskopischer Anhang - 2

9.3.1 Referenzsystem 1: CoMoCat/SDBS

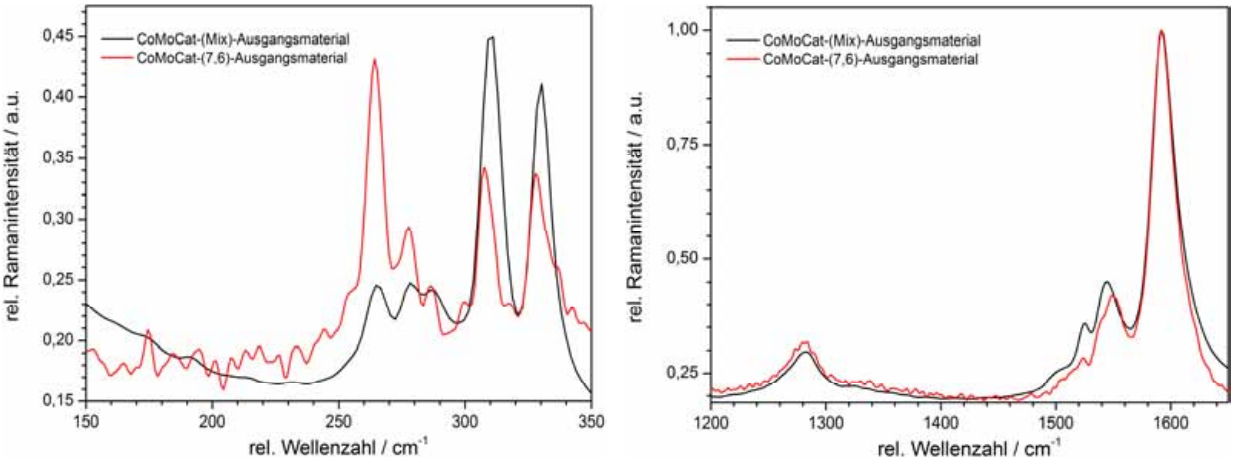


Abb. 9.3-1: *FT-Ramanspektren (λ_{Ex} = 1064 nm) der Feststoffe: CoMoCat-(Mix) und angereicherte CoMoCat-(7,6) mit Vergrößerung der RBM-Region (links) und HEM-Region (rechts).*

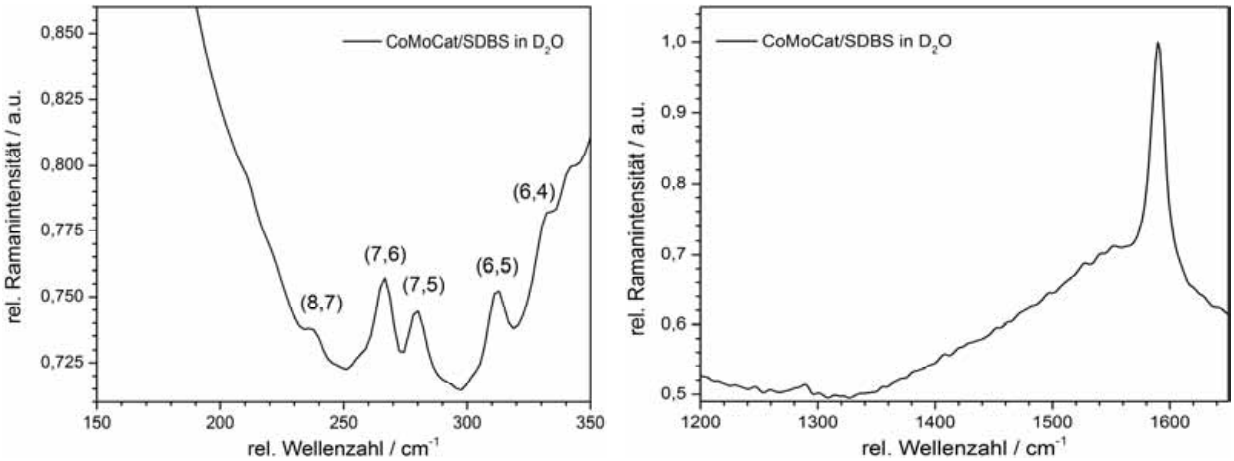


Abb. 9.3-2: *FT-Ramanspektren (λ_{Ex} = 1064 nm) mit Vergrößerung der RBM-Region (links) und HEM-Region (rechts) einer CoMoCat-(Mix)/ SDBS-Suspension in D_2O.*

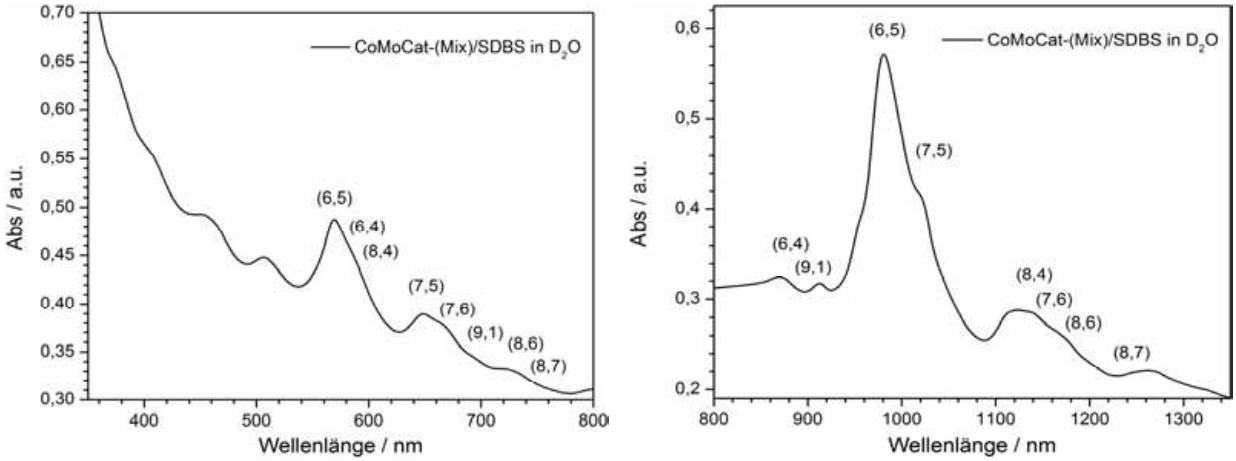


Abb. 9.3-3: *UV/Vis-NIR-Absorptionsspektren mit Vergrößerung der UV/Vis-Region (links) und der NIR-Region (rechts) einer CoMoCat-(Mix)/SDBS-Suspension in D_2O.*

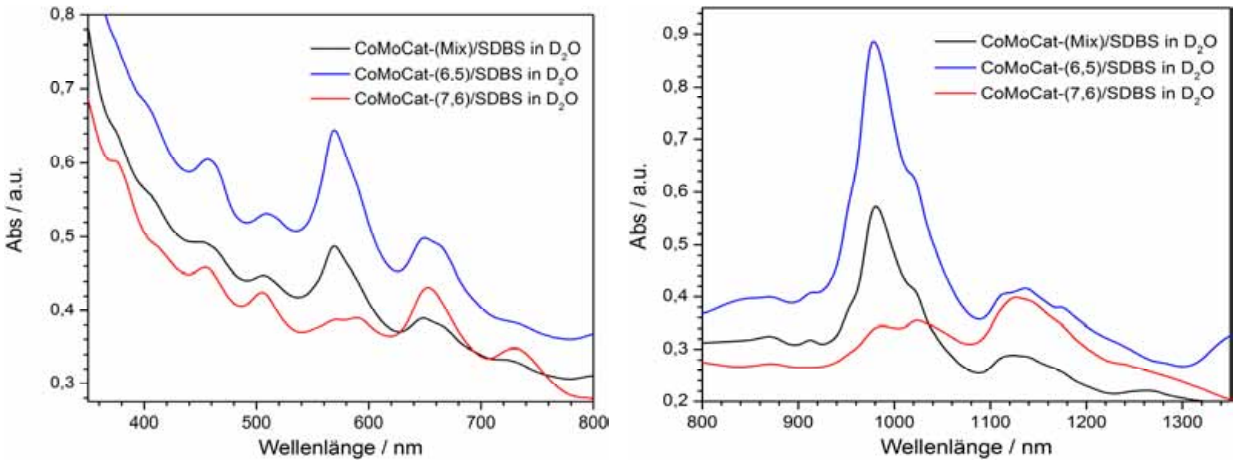


Abb. 9.3-4: *UV/Vis-NIR-Absorptionsspektren einer CoMoCat-(Mix)/SDBS-, CoMoCat-(6,5)/SDBS- und CoMoCat-(7,6)/SDBS-Suspension in D_2O mit Vergrößerung der UV/Vis-Region (links) und der NIR-Region (rechts).*

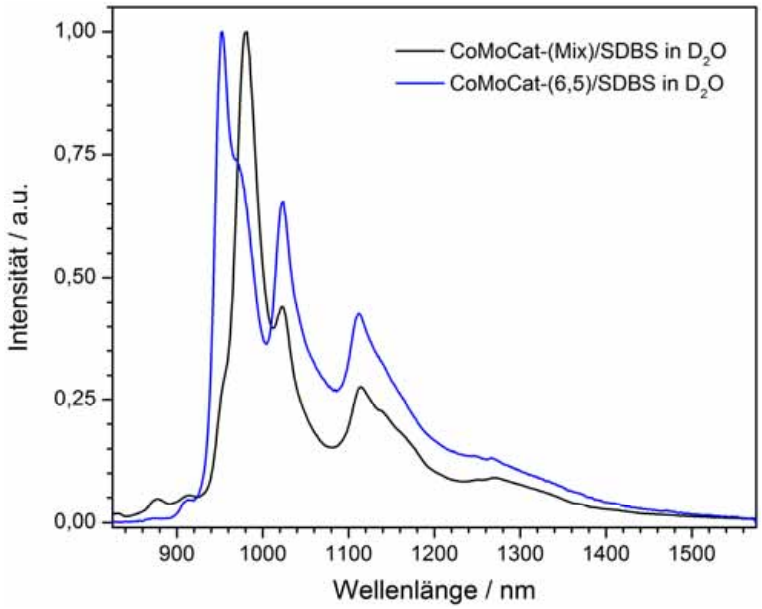


Abb. 9.3-5: *NIR-Emissionsspektren einer CoMoCat-(Mix)/SDBS- und CoMoCat-(6,5)/SDBS-Suspension in D_2O mit Laseranregung (λ_{Ex} (Kr Laser) = 676 nm).*

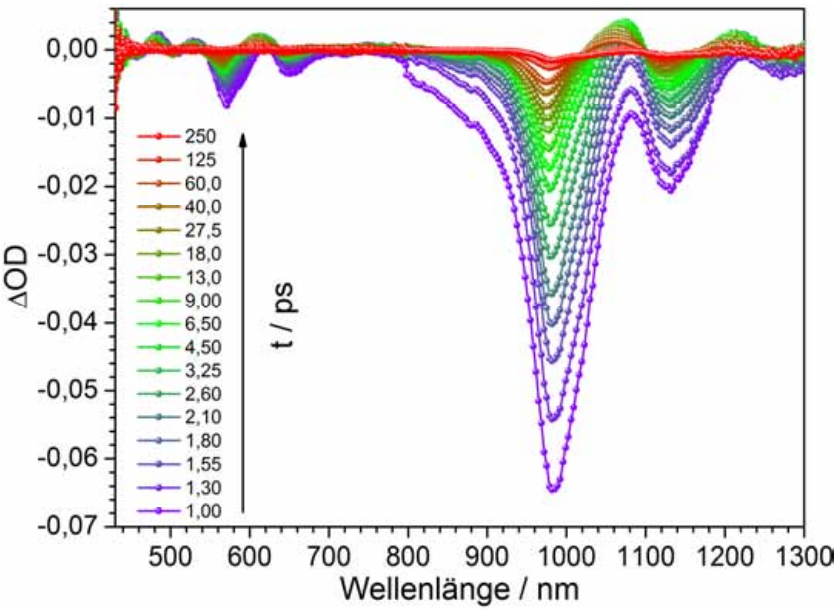


Abb. 9.3-6: *fs transiente Absorptionsspektren (λ_{Ex} = 387 nm, P = 200 nJ) einer gut entbündelten CoMoCat-(Mix)/SDBS-Suspension in D_2O.*

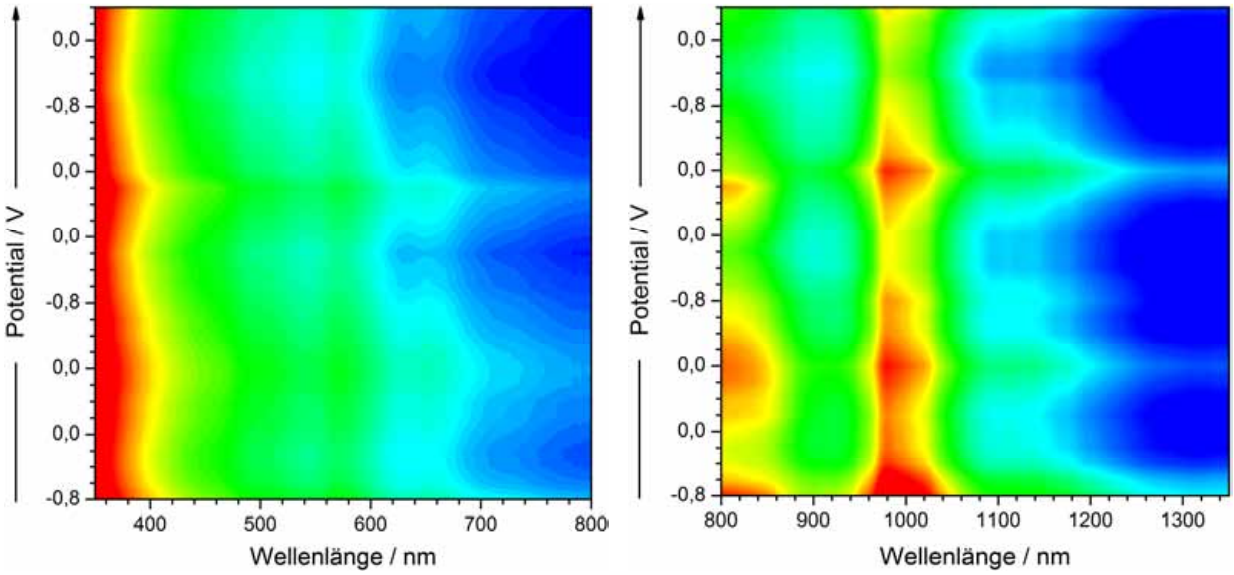


Abb. 9.3-7: *2D Projektionen der UV/Vis-NIR-Absorption-Spektroelektrochemie-Messung des Systems CoMoCat-(Mix)/SDBS in D_2O mit NaCl (0,05 M) über 2 Zyklen zwischen +0,4 und -0,8 V vs. Ag-Draht mit Vergrößerung des Vis Bereiches (links) und NIR (rechts).*

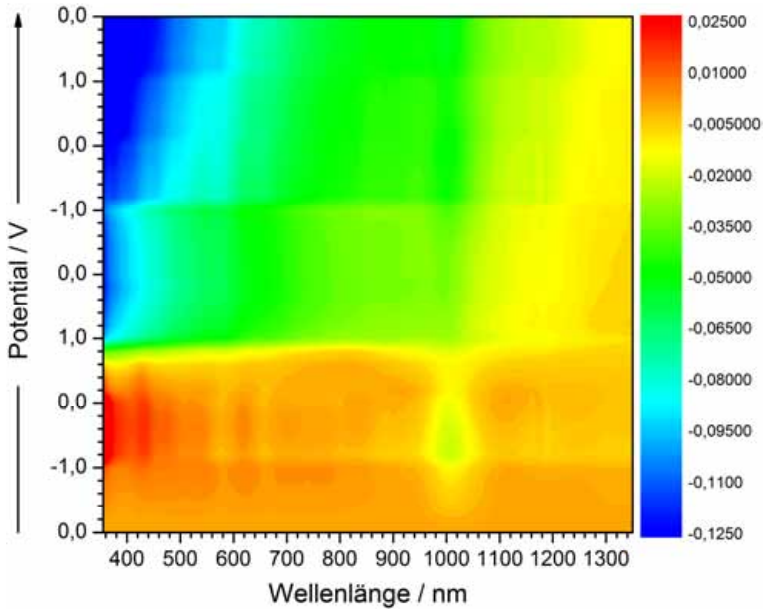


Abb. 9.3-8: *2D Projektion der UV/Vis-NIR-Absorption-Spektroelektrochemie-Messung des Systems CoMoCat-(Mix)/SDBS in DMSO mit $N(tBu)_4PF_6$ (0,05 M) über 2 Zyklen zwischen +1,0 und -1,0 V vs. Ag-Draht.*

9.3.2 Referenzsystem 1: CoMoCat in THF

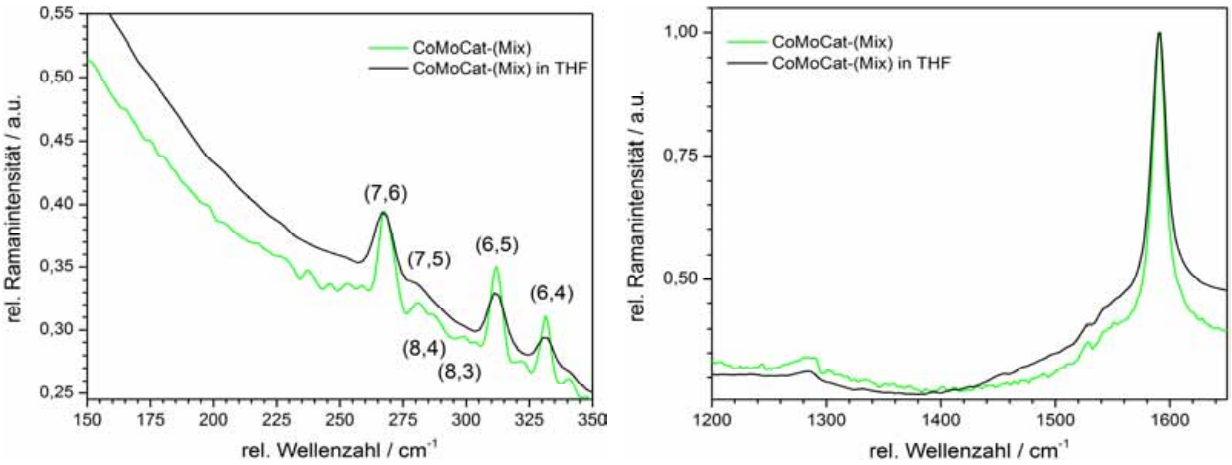


Abb. 9.3-9: *Vergleich der FT-Ramanspektren (λ_{Ex} = 1064 nm) des Feststoffes CoMoCat-(Mix) und der CoMoCat-(Mix)-Suspension in THF mit Vergrößerung der RBM-Region (links) und HEM-Region (rechts).*

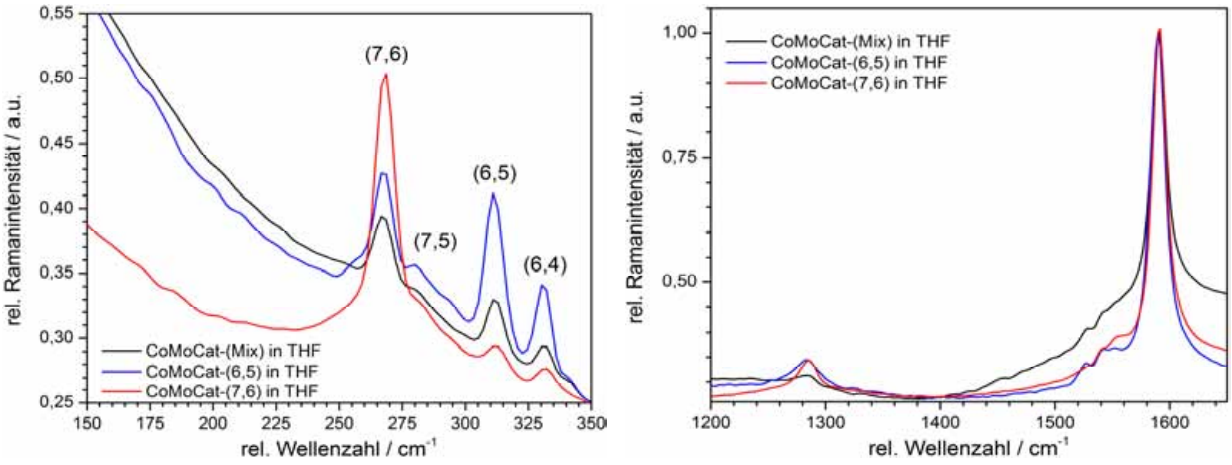


Abb. 9.3-10: *FT-Ramanspektren (λ_{Ex} = 1064 nm) der Suspensionen: CoMoCat-(Mix), CoMoCat-(6,5) und CoMoCat-(7,6) in THF mit Vergrößerung der RBM-Region (links) und HEM-Region (rechts).*

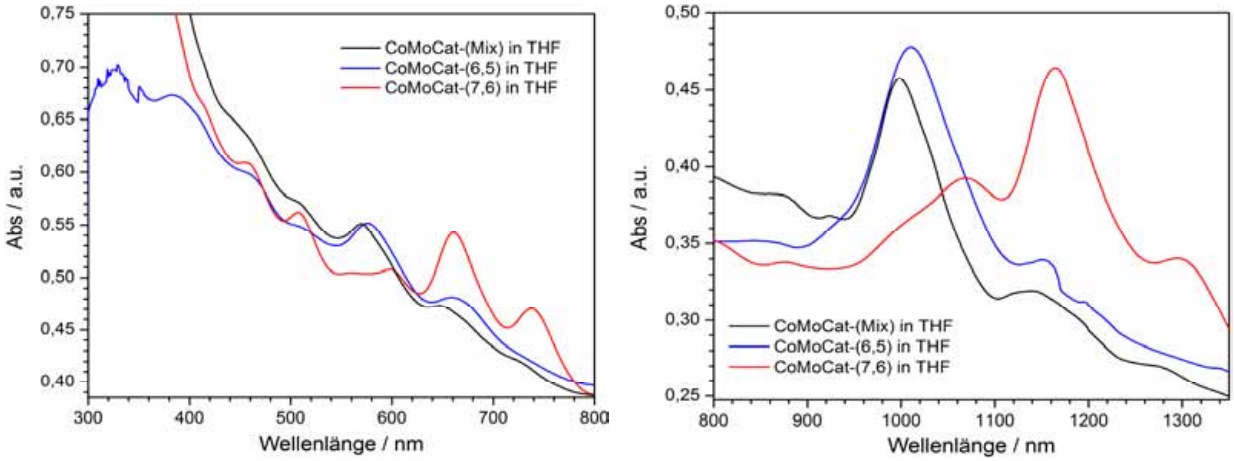


Abb. 9.3-11: *UV/Vis-NIR-Absorptionsspektren mit Vergrößerung der UV/Vis-Region (links) und der NIR-Region (rechts) der Suspensionen: CoMoCat-(Mix), CoMoCat-(6,5) und CoMoCat-(7,6) in THF.*

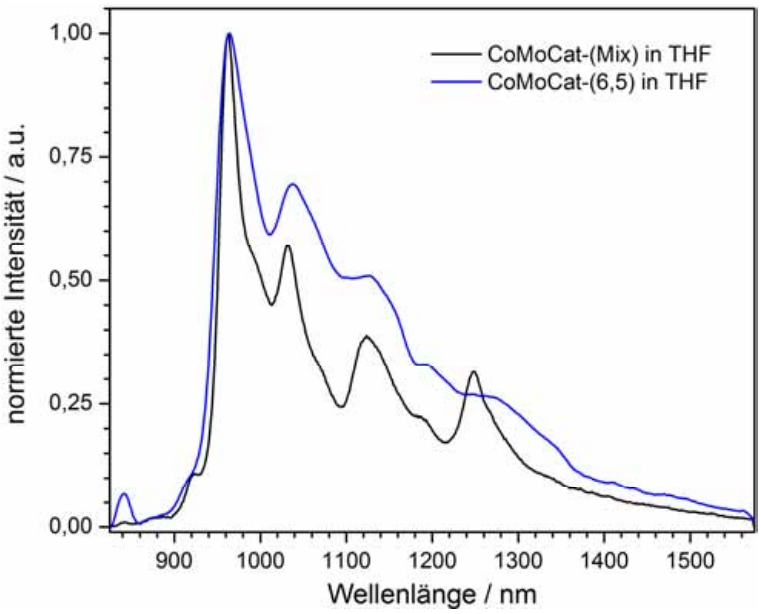


Abb. 9.3-12: *NIR-Emissionspektren der Suspensionen: CoMoCat-(Mix) und CoMoCat-(6,5) in THF mit Laseranregung (λ_{Ex} (Kr Laser) = 676 nm).*

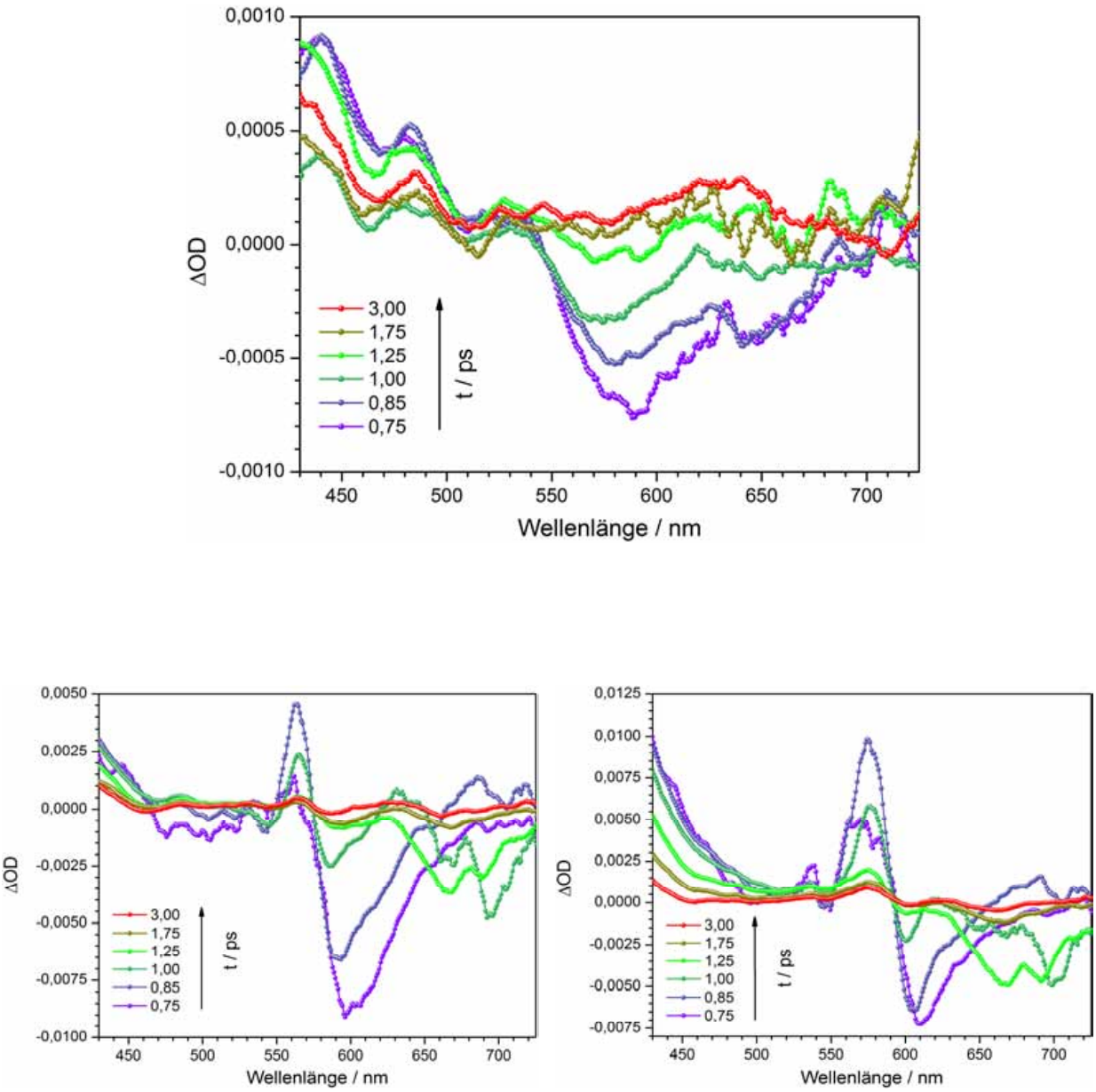


Abb. 9.3-13: *fs transiente Absorptionsspektren (λ_{Ex} = 387 nm, P = 200 nJ) im sichtbaren Spektralbereich der Suspensionen: CoMoCat-(Mix) (oben), CoMoCat-(6,5) (unten links) und CoMoCat-(7,6) in THF (unten rechts).*

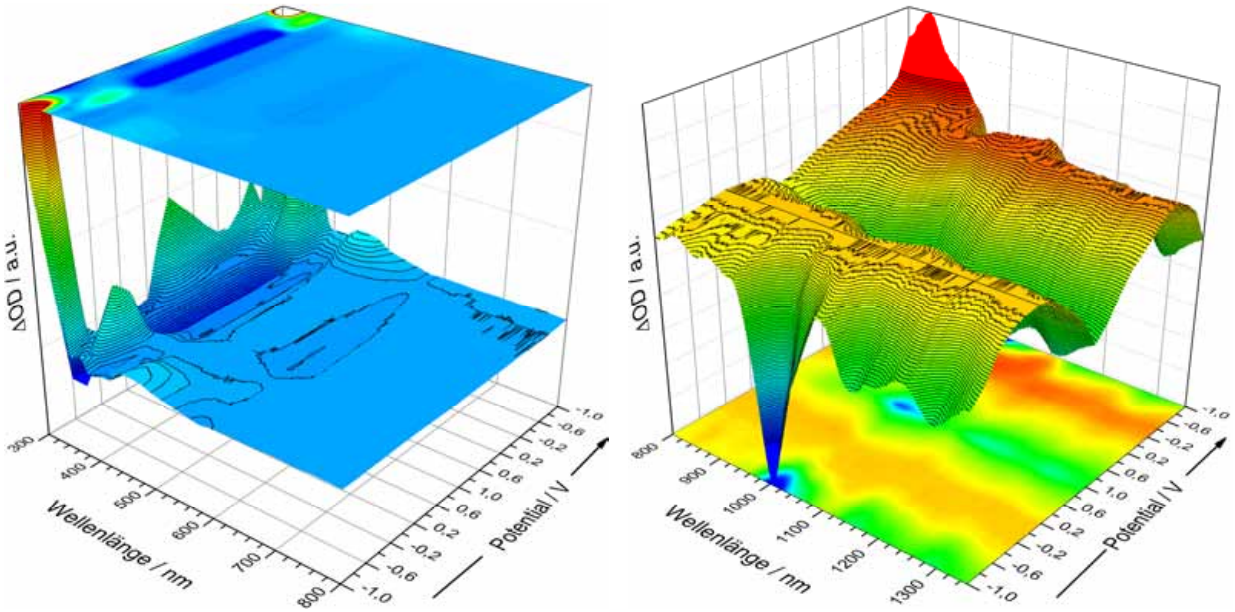


Abb. 9.3-14: *Differentielle Spektren der UV/Vis-NIR-Absorption-Spektroelektrochemie-Messung des Systems CoMoCat-(Mix) in THF mit $N(tBu)_4PF_6$ (0,05 M) mit 3D Darstellung im Sichtbaren (links) und NIR (rechts) über 1 Zyklus zwischen -1,0 und +1,0 V vs. Ag-Draht.*

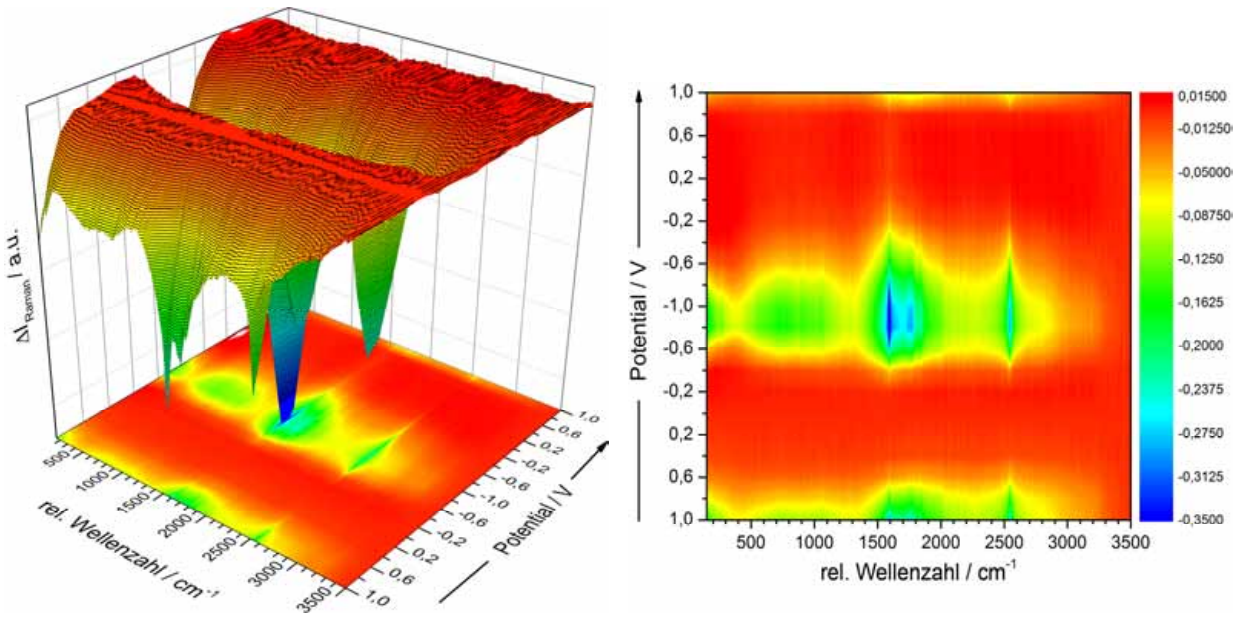


Abb. 9.3-15: *Differentielle Spektren einer FT-Raman-Spektroelektrochemie-Messung (λ_{Ex} = 1064 nm) des Systems CoMoCat-(Mix) in THF mit $N(tBu)_4PF_6$ (0,05 M) mit 3D Darstellung (links) und 2D Projektion (rechts) über 1 Zyklus zwischen +1,0 und -1,0 V vs. Ag-Draht.*

9.3.3 Das Nanohybridsystem: CoMoCat/Perylendiimid

9.3.3.1 Das wasserlösliche Perylendiimid Derivat CS17 (PDI)

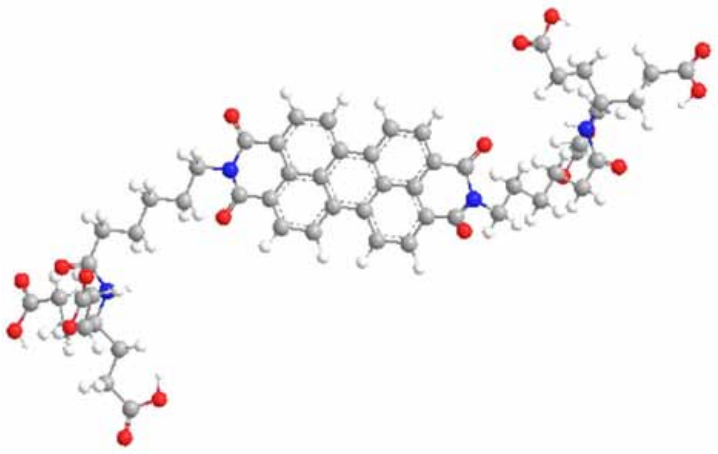


Abb. 9.3-16: *3D Darstellung des wasserlöslichen Perylendiimid Derivates CS17.*

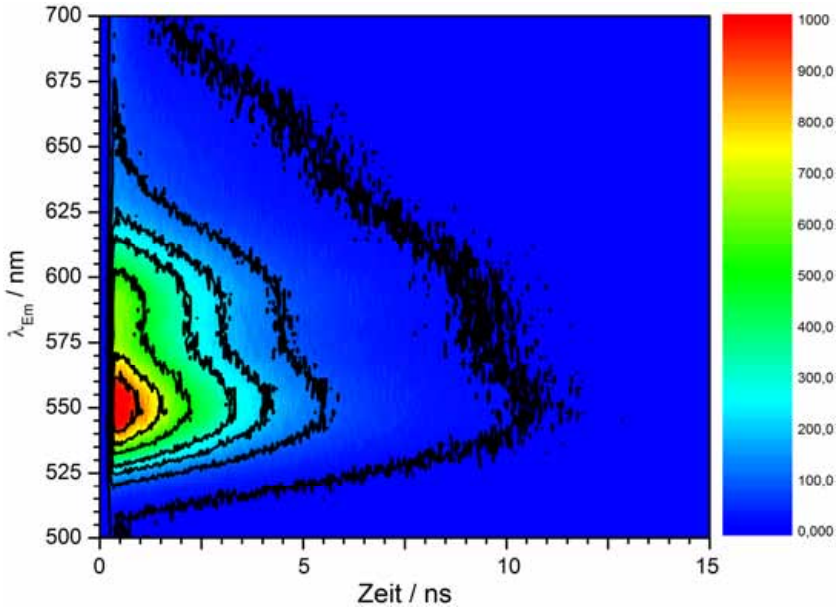


Abb. 9.3-17: *2D Projektion einer TRES-Messung (λ_{Ex} = 467 nm) einer PDI Lösung in D_2O mit einem PO_4^{3-}-Puffer (pH 7,2) zwischen 500 und 700 nm.*

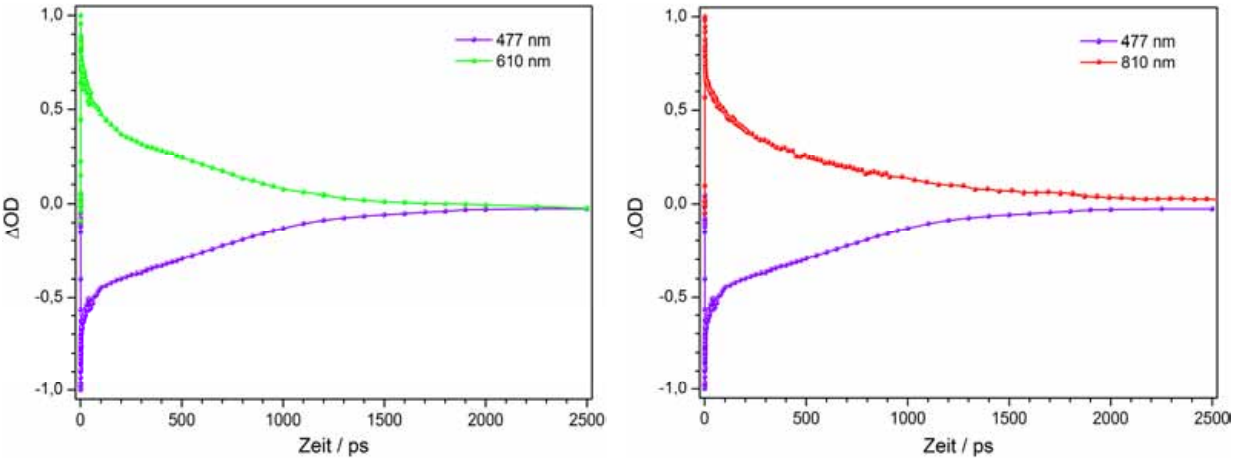


Abb. 9.3-18: *fs transiente Kinetiken (λ_{Ex} = 387 nm, P = 200 nJ) einer PDI Lösung in D_2O mit einem PO_4^{3-}-Puffer (pH 7,2) im Vis (links) und NIR (rechts).*

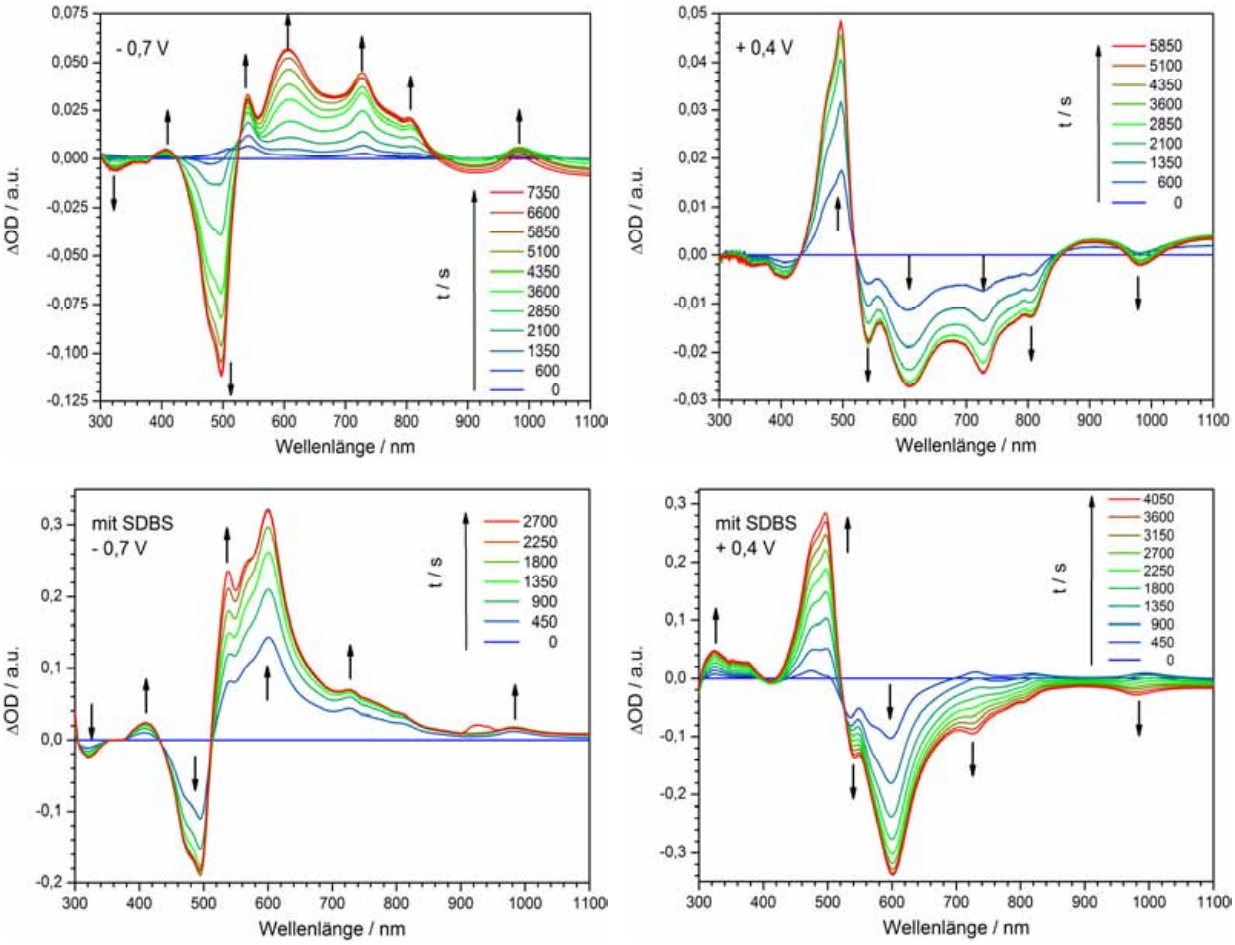


Abb. 9.3-19: *Differentielle Spektren der UV/Vis-NIR-Absorption-Spektroelektrochemie-Messung einer PDI Lösung in D_2O mit einem PO_4^{3-}-Puffer (pH 7,2) mit NaCl (0,1 M) bei -0,7 V (oben links), +0,4 V (oben rechts) und nach Zugabe von SDBS bei -0,7 V (unten links), +0,4 V (unten rechts) vs. Ag-Draht.*

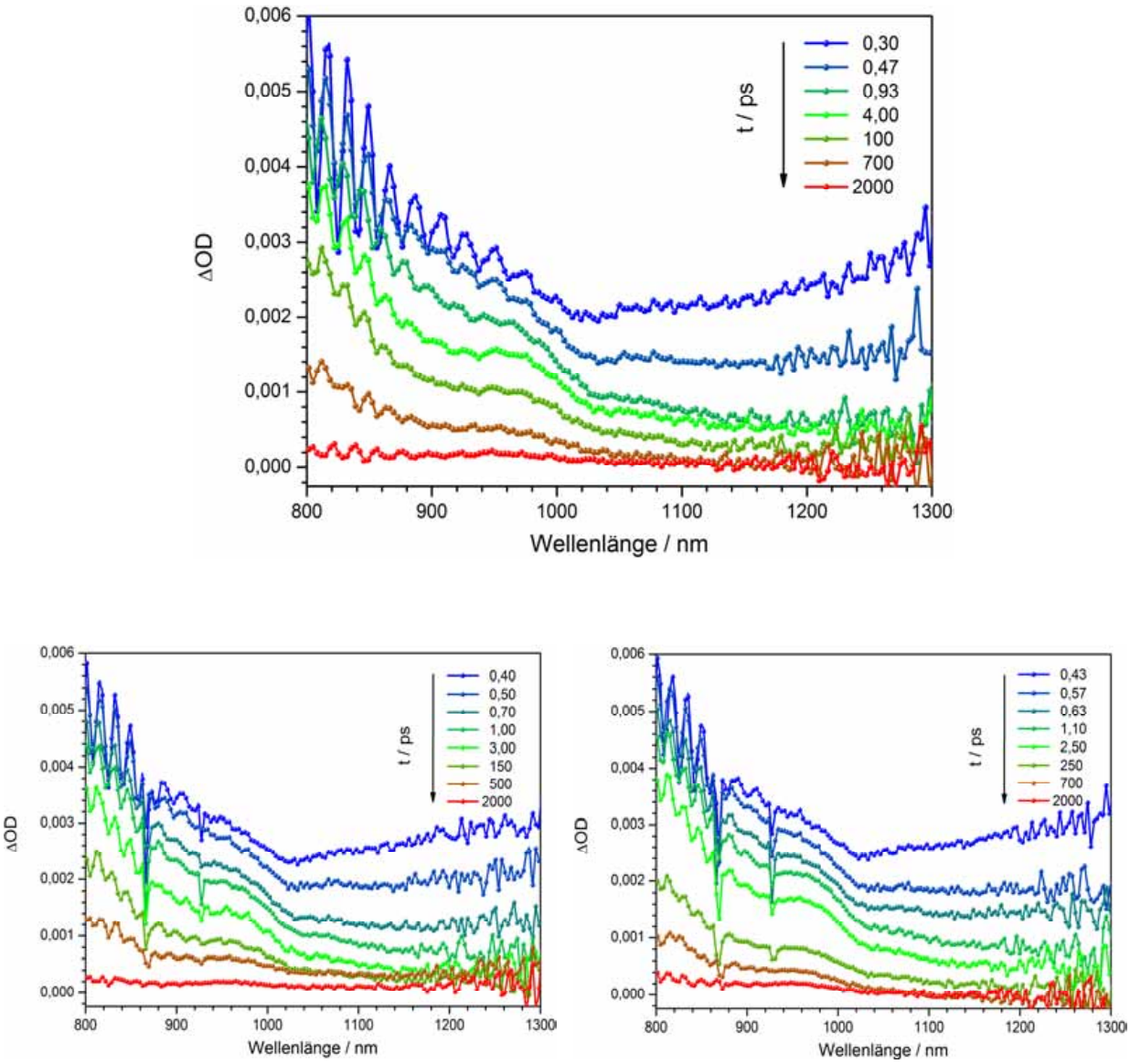


Abb. 9.3-20: *Differentielle Spektren einer fs transiente Absorption-Spektroelektrochemie-Messung (λ_{Ex} = 387 nm, P = 200 nJ) einer PDI Lösung in D_2O mit einem PO_4^{3-}-Puffer (pH 7,2) mit NaCl (0,1 M) ohne angelegtes Potential (oben), bei -0,7 V (unten links) und +0,4 V (unten rechts) vs. Ag-Draht.*

9.3.3.2 Das Nanohybridsystem: CoMoCat/Perylendiimid

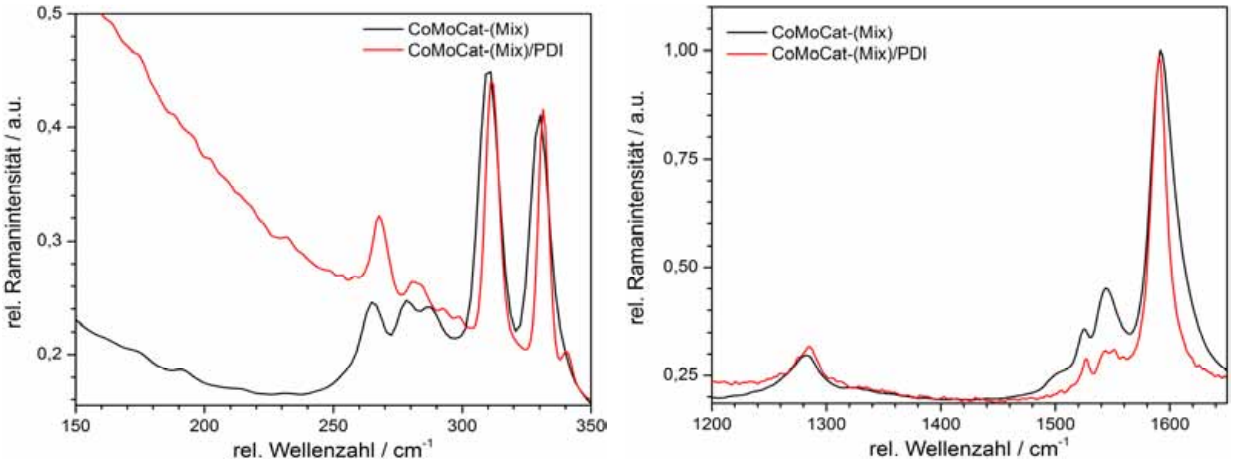


Abb. 9.3-21: *Vergleich der FT-Ramanspektren (λ_{Ex} = 1064 nm) der Feststoffe CoMoCat-(Mix) und CoMoCat-(Mix)/PDI mit Vergrößerung der RBM-Region (links) und HEM-Region (rechts).*

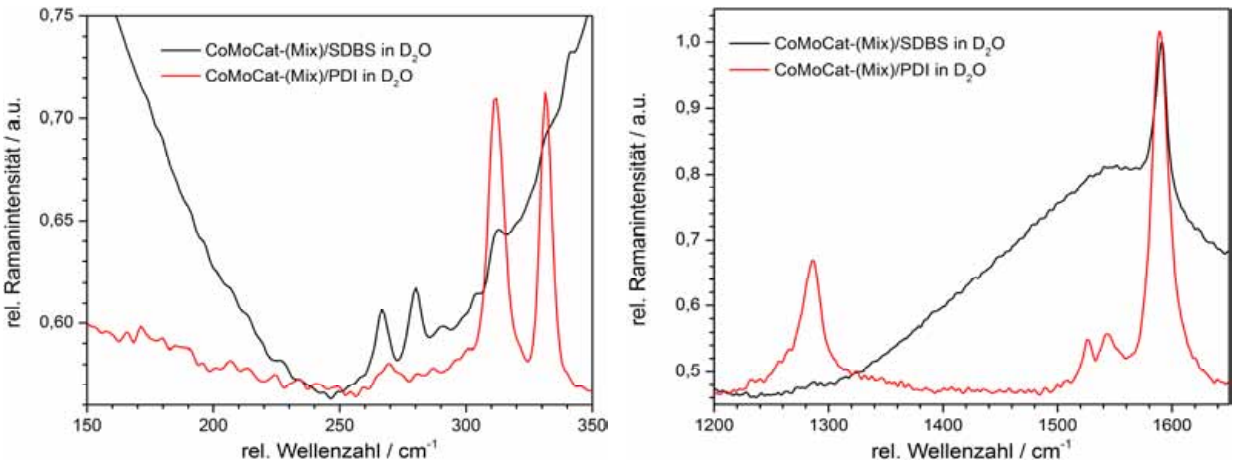


Abb. 9.3-22: *Vergleich der FT-Ramanspektren (λ_{Ex} = 1064 nm) der Suspensionen: CoMoCat-(Mix)/SDBS in D_2O und CoMoCat-(Mix)/PDI in D_2O mit PO_4^{3-}-Puffer mit Vergrößerung der RBM-Region (links) und HEM-Region (rechts).*

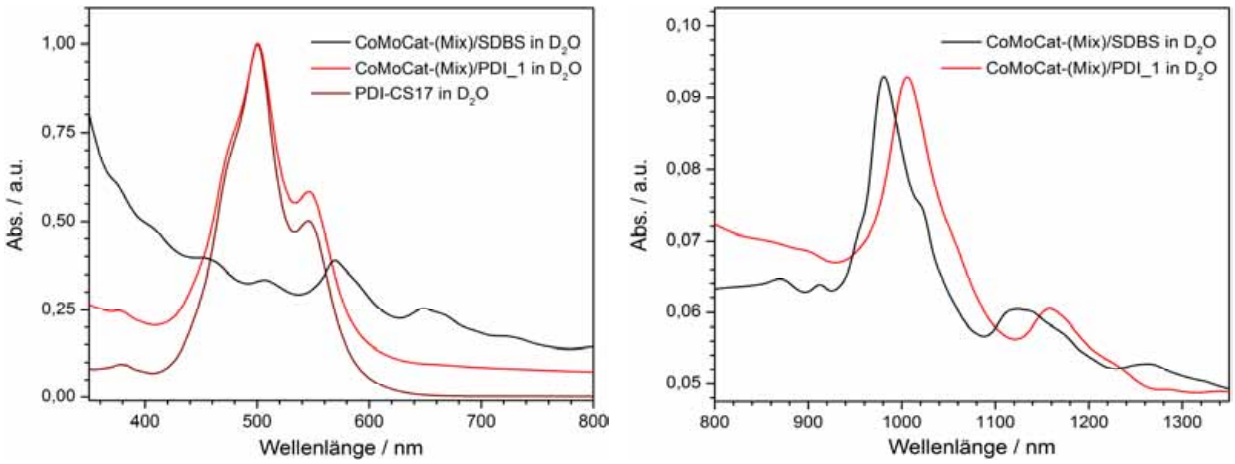


Abb. 9.3-23: *Vergleich der UV/Vis-NIR-Absorptionsspektren der Referenzen und einer CoMoCat-(Mix)/PDI-Suspension in D_2O mit PO_4^{3-}-Puffer mit Überschuss an PDI mit Vergrößerung des Vis- (links) und der NIR-Bereiches (rechts).*

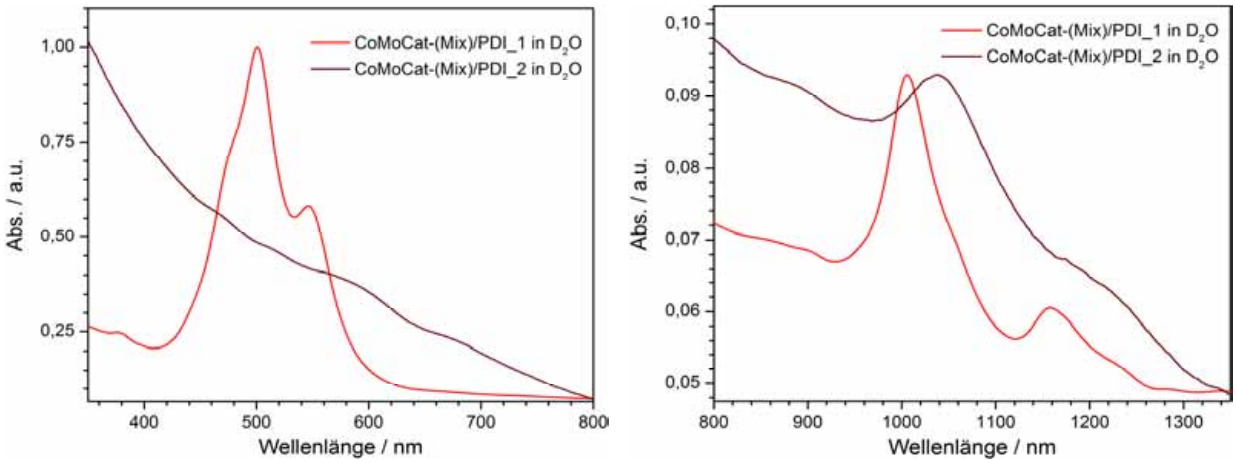


Abb. 9.3-24: *Vergleich der UV/Vis-NIR-Absorptionsspektren der Suspensionen: CoMoCat-(Mix)/PDI in D_2O mit PO_4^{3-}-Puffer mit Überschuss an PDI bzw. CoMoCat-(Mix) mit Vergrößerung des Vis- (links) und der NIR- Bereiches (rechts).*

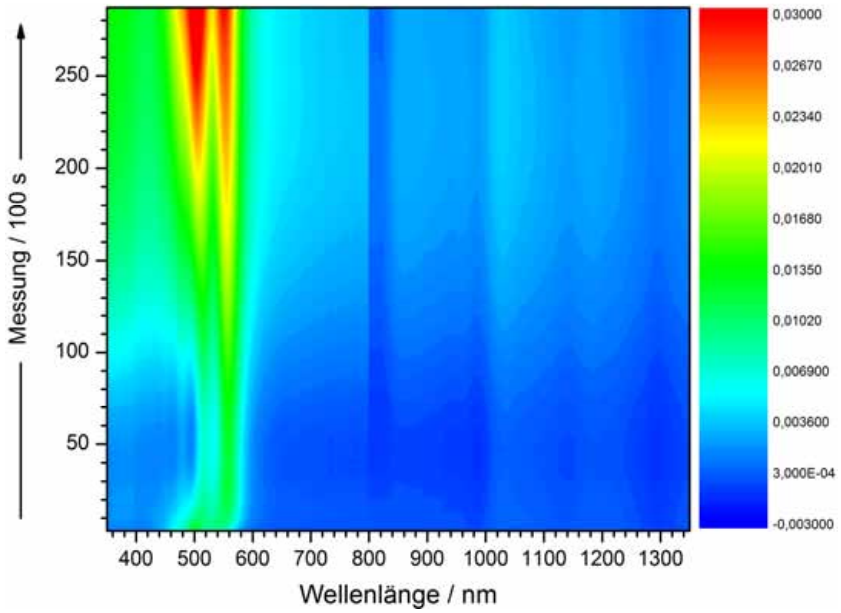


Abb. 9.3-25: *2D Projektion des Teebeutelexperimentes über den gesamten UV/Vis-NIR Spektralbereich.*

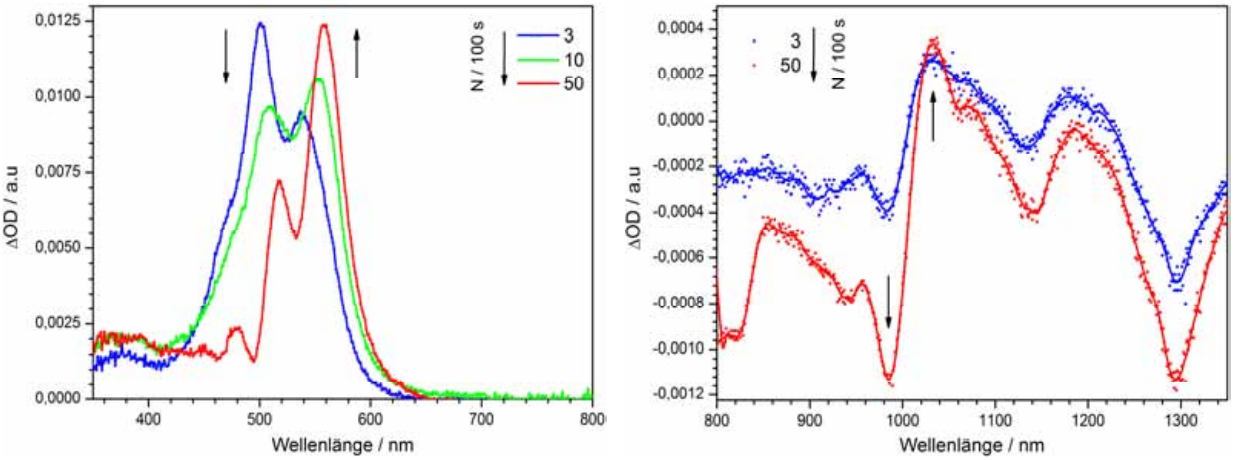


Abb. 9.3-26: *Ausgewählte differentielle UV/Vis-NIR-Absorptionsspektren des Teebeutelexperimentes mit Vergrößerung des Vis-Bereiches (links) und Vergrößerung des NIR-Bereiches (rechts).*

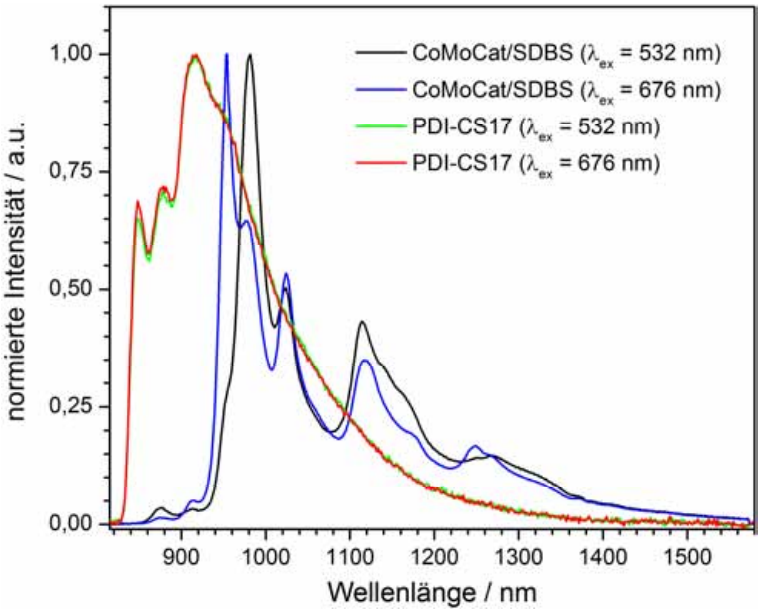

CoMoCat/SDBS (λex = 532 nm)
CoMoCat/SDBS (λex = 676 nm)
PDI-CS17 (λex = 532 nm)
PDI-CS17 (λex = 676 nm)
normierte Intensität / a.u.
Wellenlänge / nm

Abb. 9.3-27: *Normierte NIR-Emissionsspektren der Referenzen mit Laseranregung Nd:YAG Laser (λ_{Ex} = 532 nm) und Kr Laser (λ_{Ex} = 676 nm).*

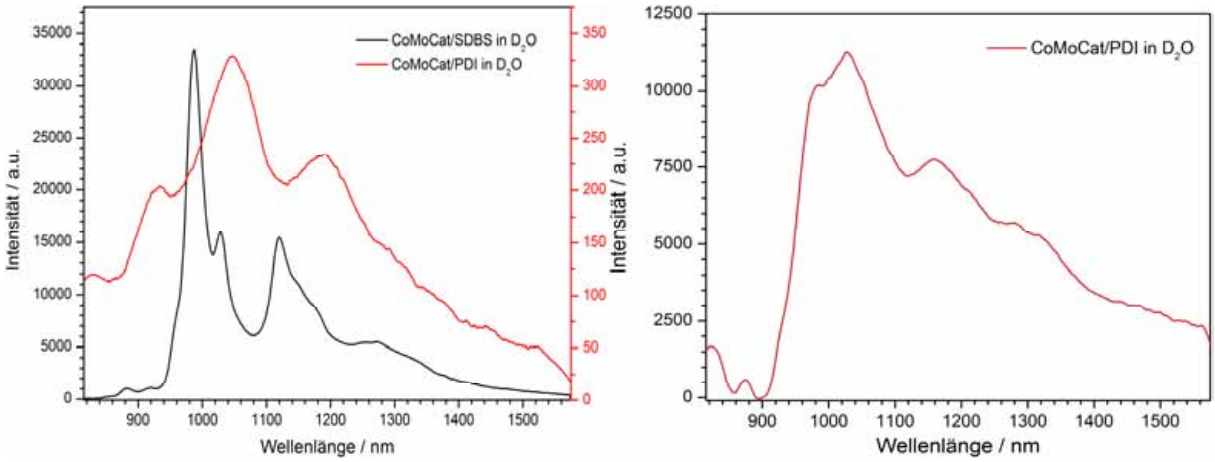


Abb. 9.3-28: *NIR-Emissionsspektren einer CoMoCat-(Mix)/PDI-Suspension in D_2O mit PO_4^{3-}-Puffer mit Überschuss an CoMoCat mit Laseranregung Nd:YAG (λ_{Ex} = 532 nm) (links) und Kr Laser (λ_{Ex} = 676 nm) (rechts).*

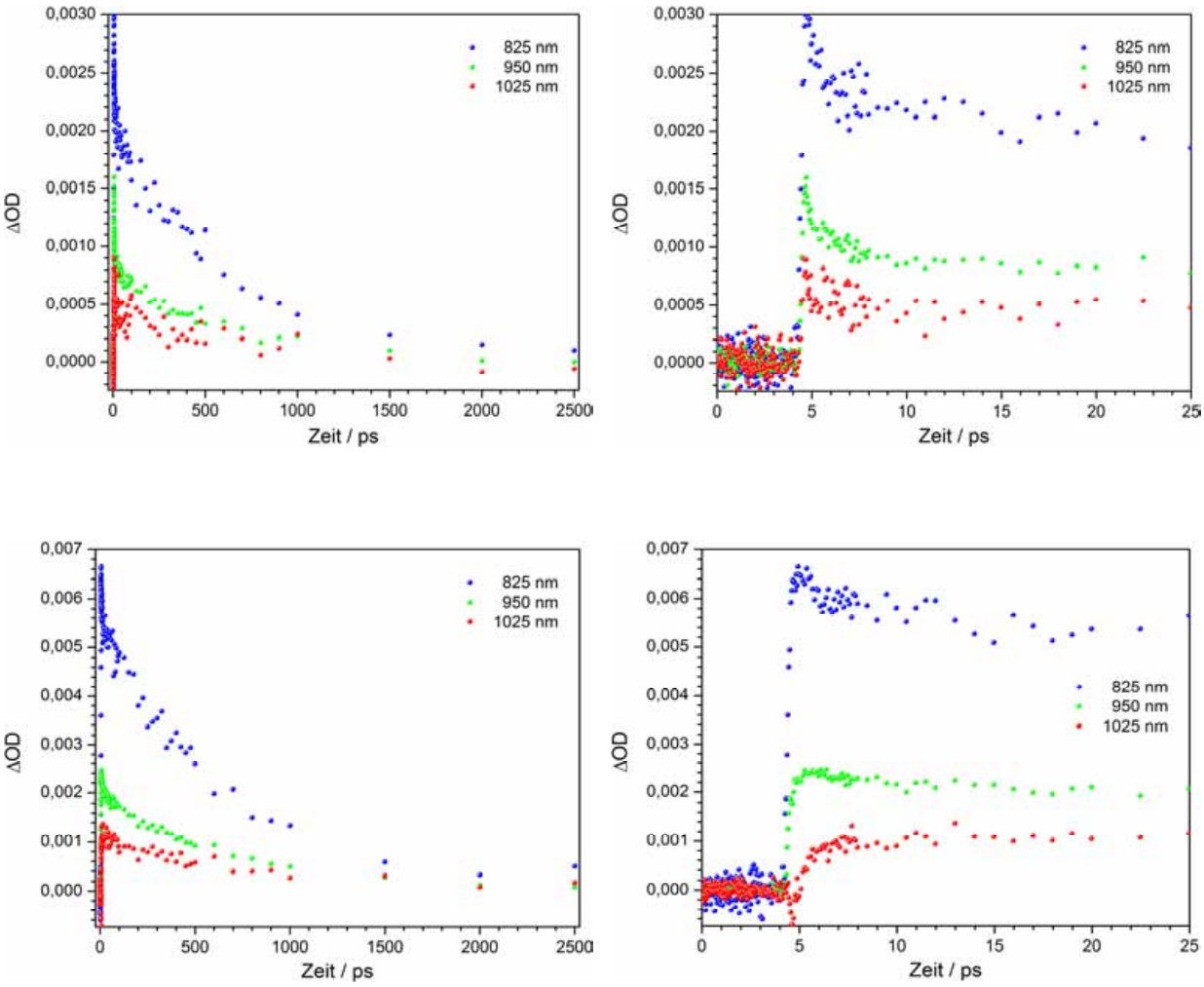


Abb. 9.3-29: *Vergleich der Kinetiken der fs TA-Spektren (λ_{Ex} = 387 nm, P = 200 nJ) der Suspensionen: CoMoCat-(Mix)/PDI in D_2O mit PO_4^{3-}-Puffer mit Überschuss an PDI (oben) und nach Zugabe von SDBS und Ultraschall für 5 min (unten).*

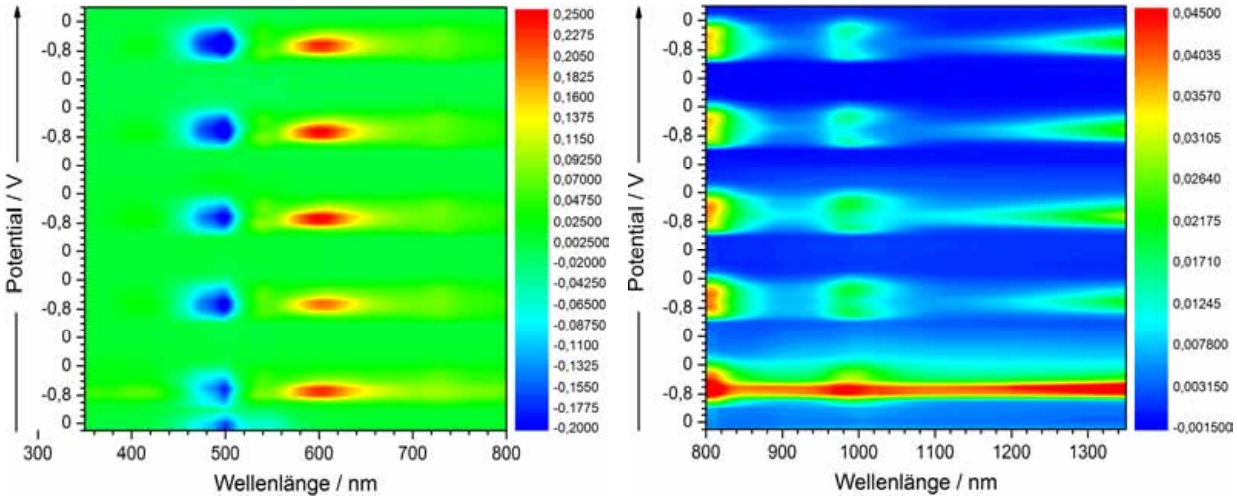


Abb. 9.3-30: *2D Projektionen der UV/Vis-NIR-Absorption-Spektroelektrochemie-Messung des Systems CoMoCat-(Mix)/PDI in D_2O mit PO_4^{3-}-Puffer und NaCl (0,05 M) mit Überschuss an PDI über 5 Zyklen zwischen +0,4 und -0,8 V vs. Ag-Draht mit Vergrößerung des Vis-Bereiches (links) und der NIR-Region (rechts).*

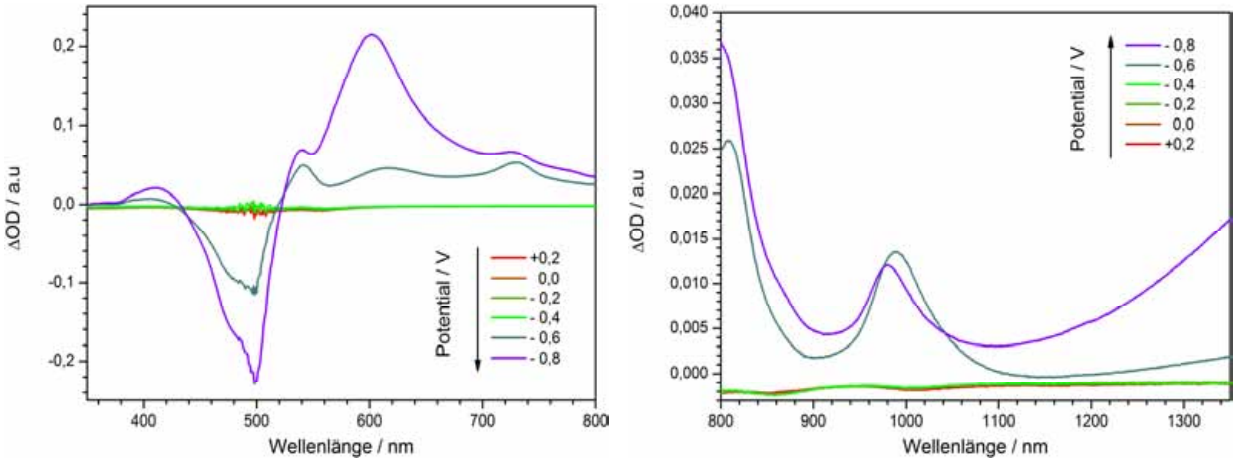


Abb. 9.3-31: *Differentielle Spektren der UV/Vis-NIR-Absorption-Spektroelektrochemie-Messung des Systems CoMoCat-(Mix)/PDI in D_2O mit PO_4^{3-}-Puffer und NaCl (0,05 M) mit Überschuss an PDI unter reduktiven Bedingungen vs. Ag-Draht mit Vergrößerung des Vis-Bereiches (links) und NIR-Bereiches (rechts).*

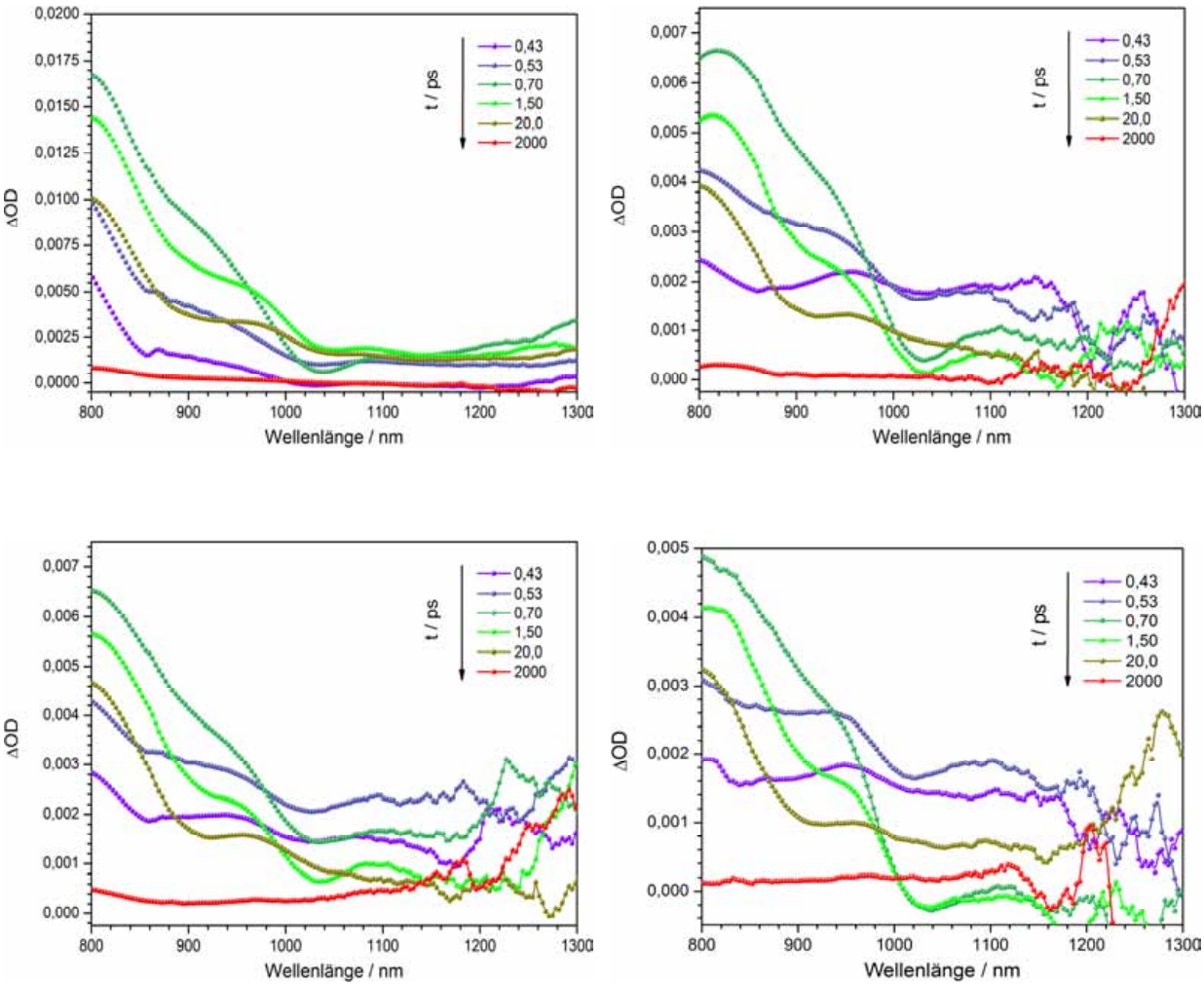


Abb. 9.3-32: *Differentielle Spektren der fs transiente Absorption-Spektro-elektrochemie-Messung (λ_{Ex} = 387 nm, P = 200 nJ) des Systems CoMoCat-(Mix)/PDI in D_2O mit PO_4^{3-}-Puffer und NaCl (0,05 M) mit Überschuss an PDI ohne angelegtes Potential (oben links), bei -0,7 V (30 min) (oben rechts), +0,4 V (unten links) und -0,7 V (60 min) (unten rechts) vs. Ag-Draht.*

9.3.4 Das Nanohybridsystem: CoMoCat/Decyl-Flavin

9.3.4.1 Das Flavin Derivat Decyl-Flavin (Dec-Fl)

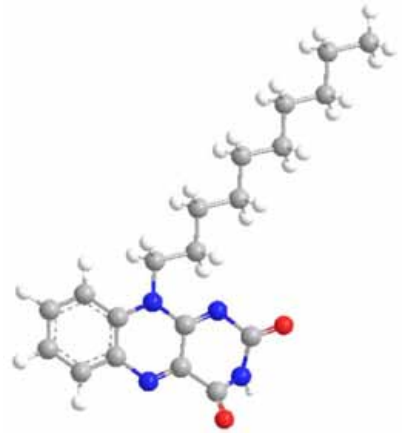


Abb. 9.3-33: *3D Darstellung des Flavin Derivates Dec-Fl.*

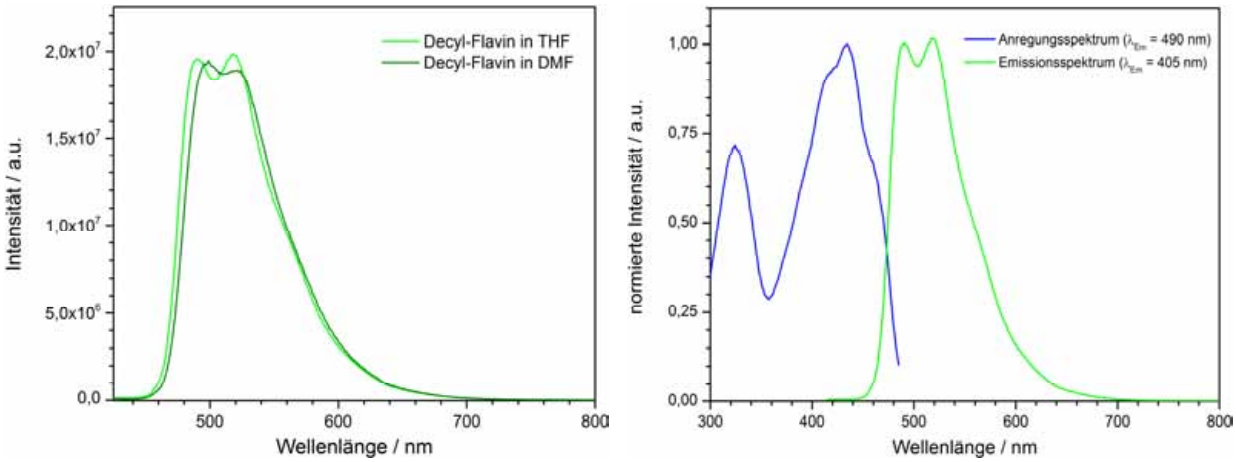


Abb. 9.3-34: *Fluoreszenzspektren einer Dec-Fl Lösung in DMF und THF im Vis (λ_{Ex} = 403 nm) (links) und normiertes Emissions- und Anregungsspektrum (λ_{Ex} = 403 nm / λ_{Em} = 491 nm) einer Dec-Fl Lösung in THF (rechts).*

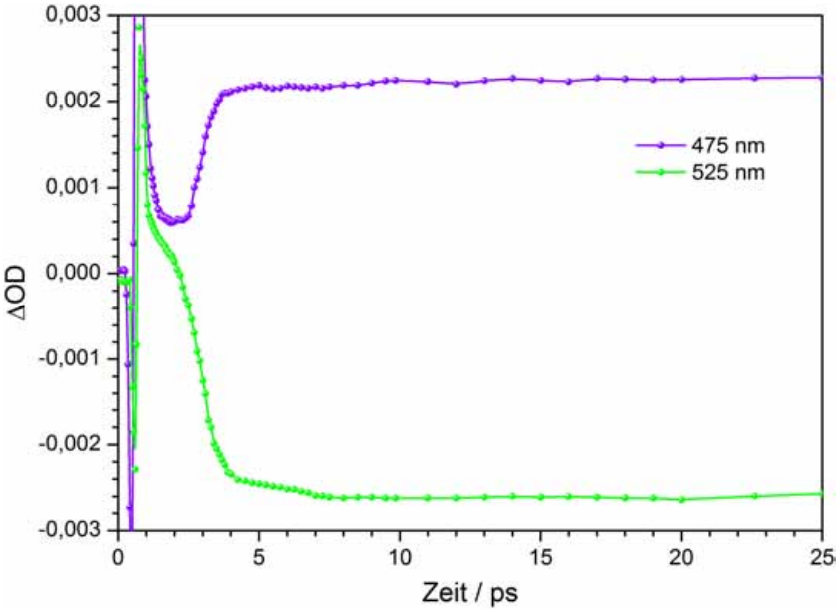


Abb. 9.3-35: *Zeitprofile bis 10 ps einer fs transiente Absorptionsmessung (λ_{Ex} = 387 nm, P = 200 nJ) einer Dec-Fl Lösung in DMF.*

9.3.4.2 Das Nanohybridsystem: CoMoCat/Decyl-Flavin

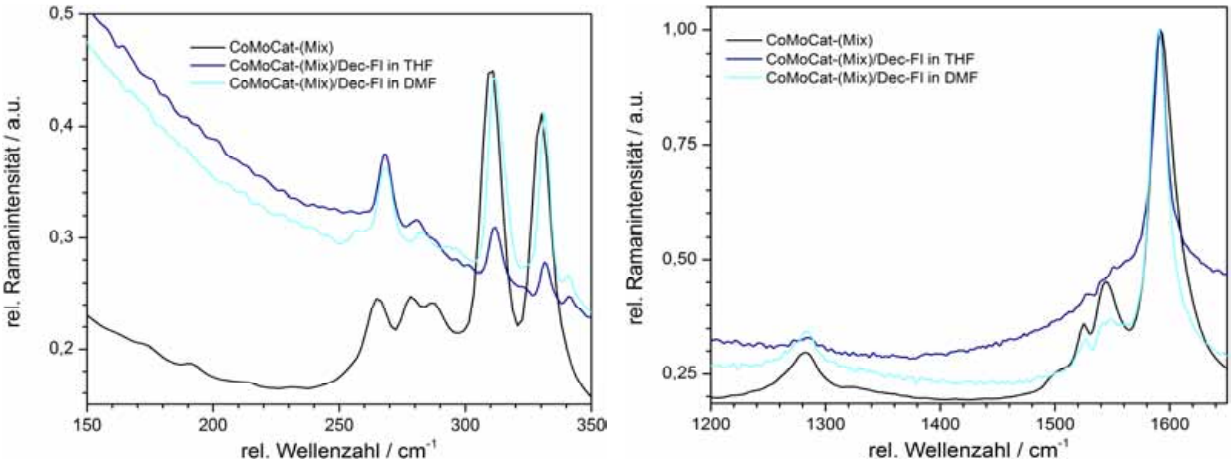


Abb. 9.3-36: *Vergleich der FT-Ramanspektren (λ_{Ex} = 1064 nm) der Filme aus den Suspensionen: CoMoCat-(Mix)/Dec-Fl in THF und DMF mit Vergrößerung der RBM-Region (links) und HEM-Region (rechts).*

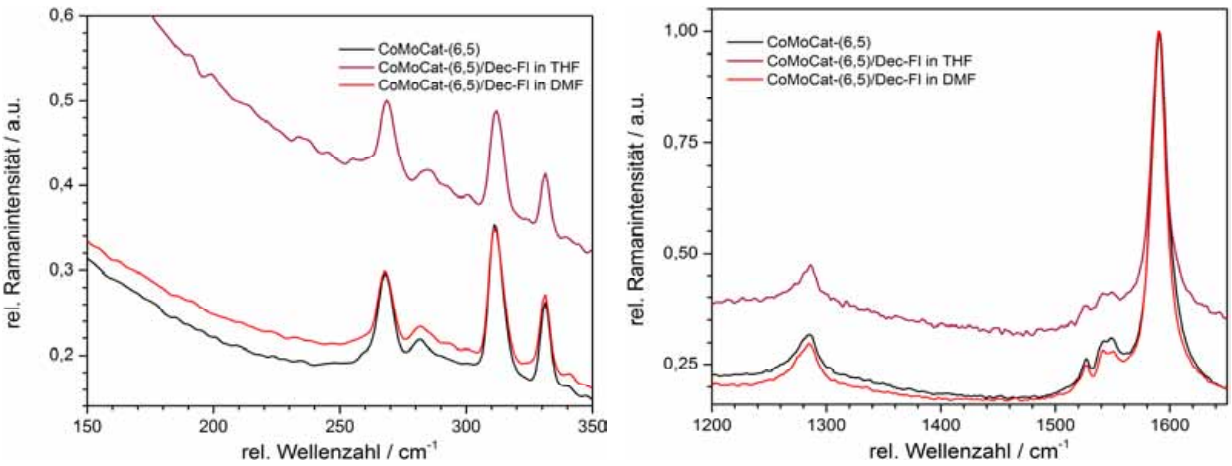


Abb. 9.3-37: *Vergleich der FT-Ramanspektren (λ_{Ex} = 1064 nm) der Filme aus den Suspensionen: CoMoCat-(Mix)/Dec-Fl in THF und DMF mit Vergrößerung der RBM-Region (links) und HEM-Region (rechts).*

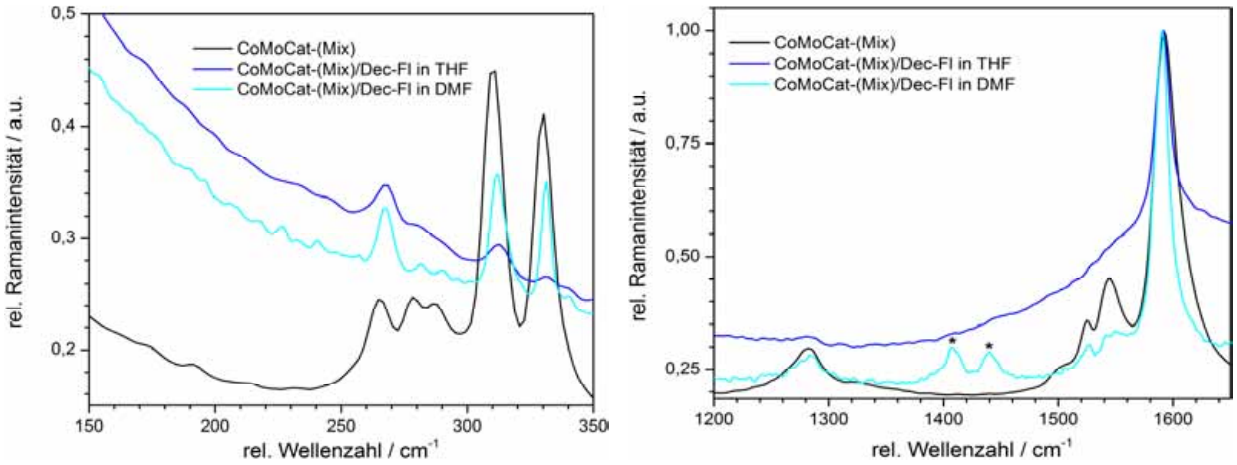


Abb. 9.3-38: *Vergleich der FT-Ramanspektren (λ_{Ex} = 1064 nm) der Suspensionen: CoMoCat-(Mix)/Dec-Fl in THF und DMF mit Vergrößerung der RBM-Region (links) und HEM-Region (rechts).*

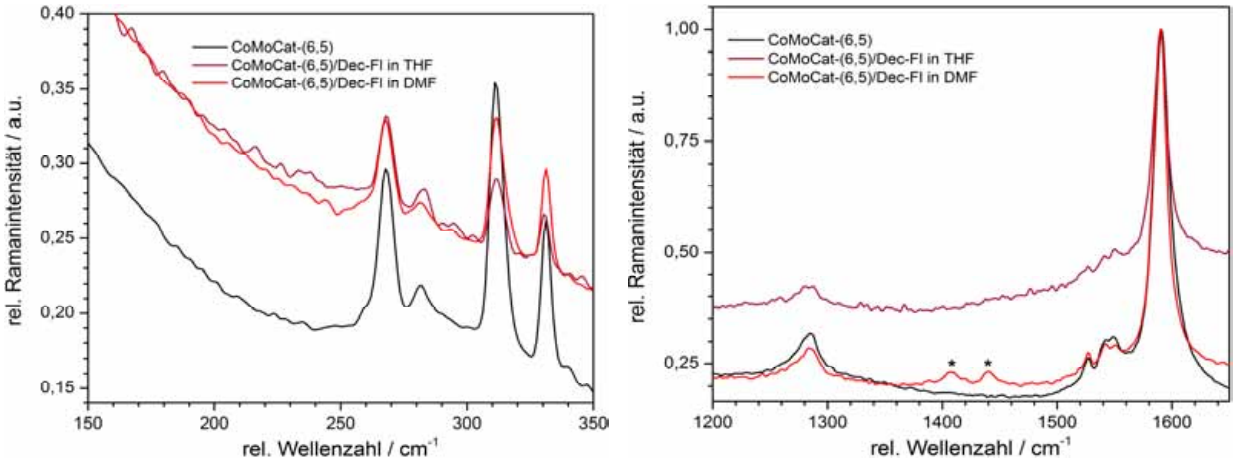


Abb. 9.3-39: *Vergleich der FT-Ramanspektren (λ_{Ex} = 1064 nm) der Suspensionen: CoMoCat-(6,5)/Dec-Fl in THF und DMF mit Vergrößerung der RBM-Region (links) und HEM-Region (rechts)*

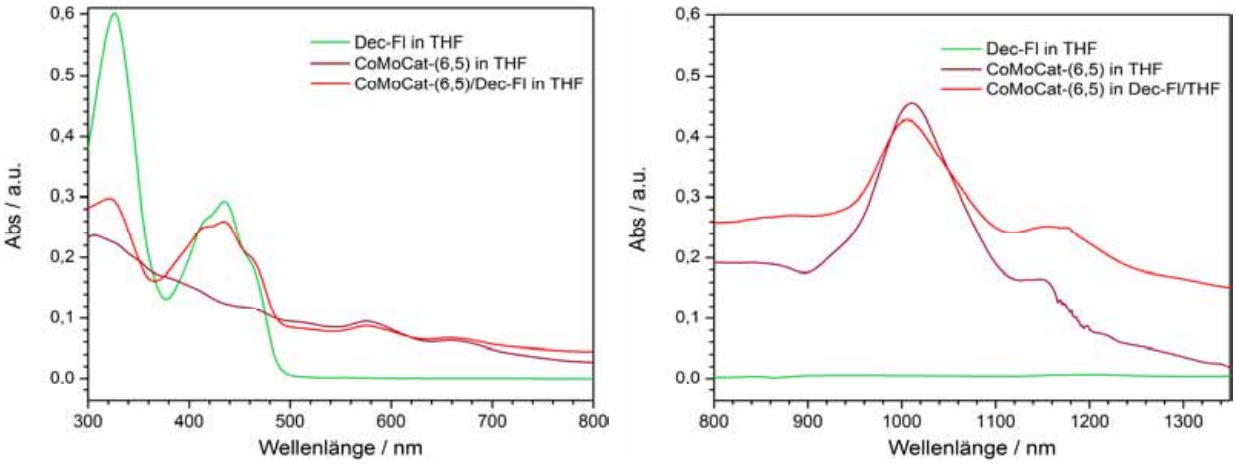


Abb. 9.3-40: *Vergleich der UV/Vis-NIR-Absorptionsspektren der Lösung Dec-Fl in THF und der Suspensionen: CoMoCat-(6,5) in THF und CoMoCat-(6,5)/Dec-Fl in THF mit Vergrößerung des Vis- (links) und des NIR-Bereiches (rechts).*

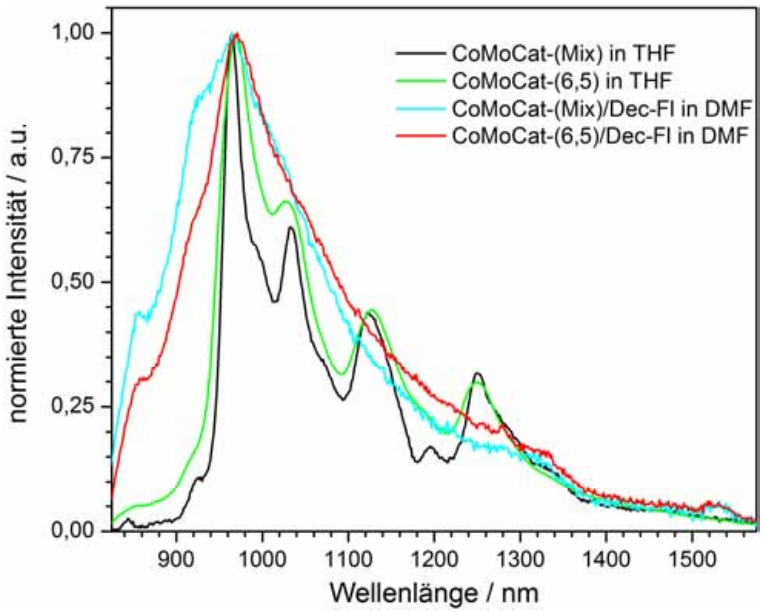


Abb. 9.3-41: *Vergleich der normierten NIR-Emissionsspektren mit Laseranregung (λ_{Ex} (Kr Laser) = 676 nm) der Suspensionen: CoMoCat in THF und CoMoCat/Dec-Fl in DMF.*

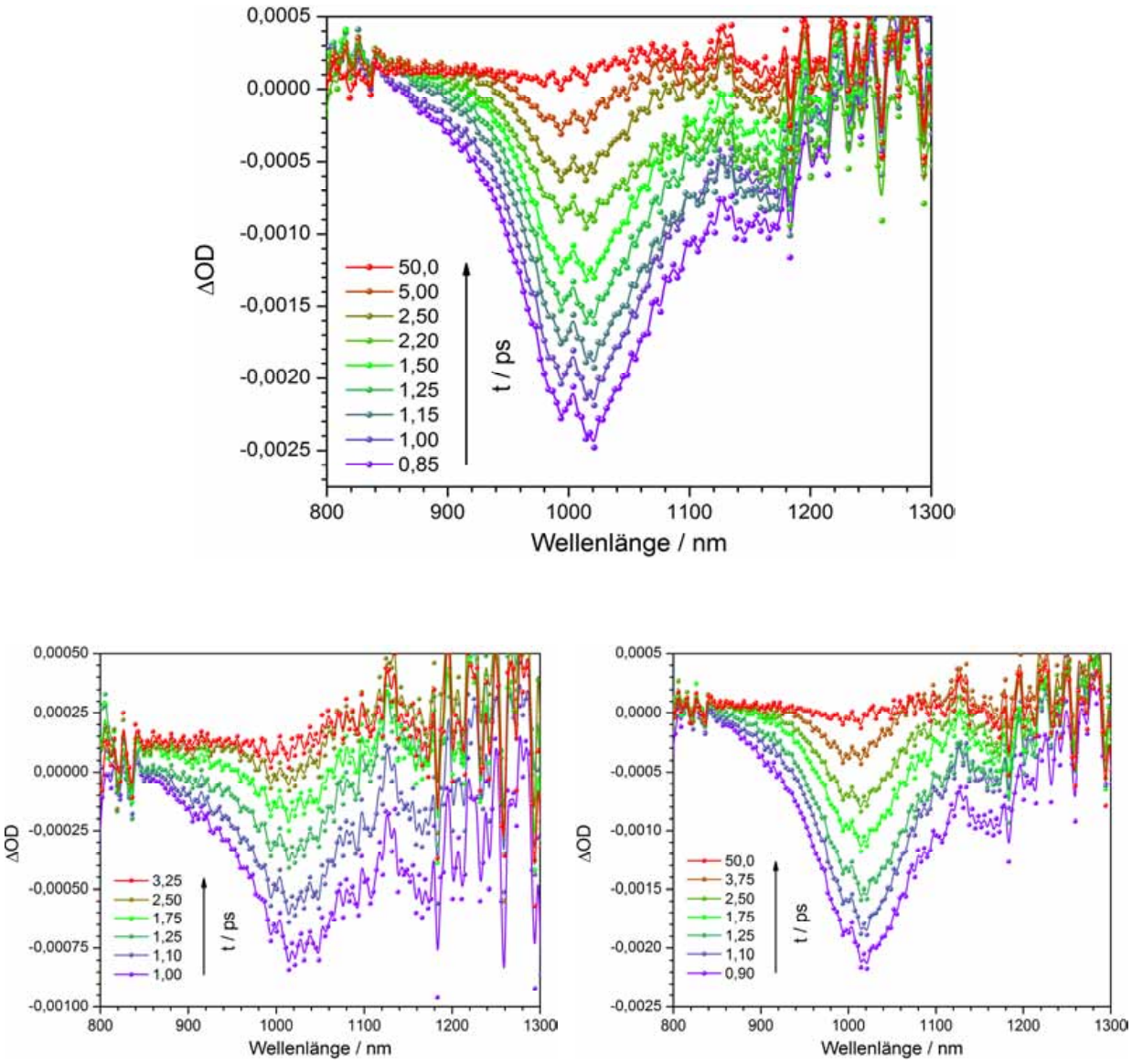


Abb. 9.3-42: *fs transiente Absorptionsspektren (λ_{Ex} = 387 nm, P = 200 nJ) im NIR der Suspensionen: CoMoCat-(6,5)/Dec-Fl in THF (oben), CoMoCat-(Mix)/Dec-Fl in DMF (unten links) und CoMoCat-(6,5)/ Dec-Fl in DMF (unten rechts).*

9.3.5 Das Nanohybridsystem: CoMoCat/TPrPc

9.3.5.1 Das Porphycen Derivat: Tetra-Propyl-Porphycen (TPrPc)

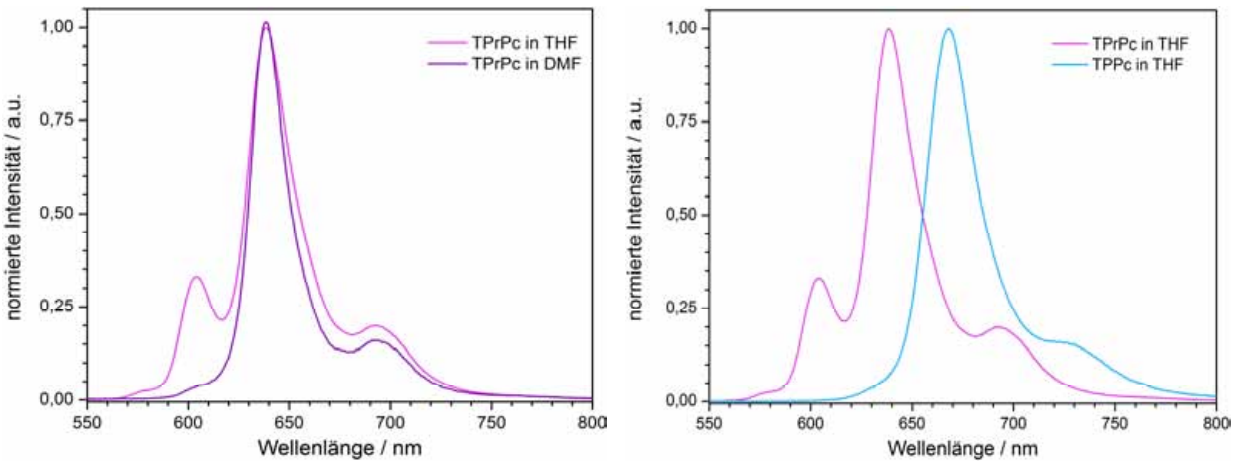


Abb. 9.3-43: *Vergleich der normierten Fluoreszenzspektren von TPrPc gelöst in THF und DMF (links) und TPrPc und TPPc gelöst in THF im sichtbaren Spektralbereich (λ_{Ex} = 400 nm) bei RT.*

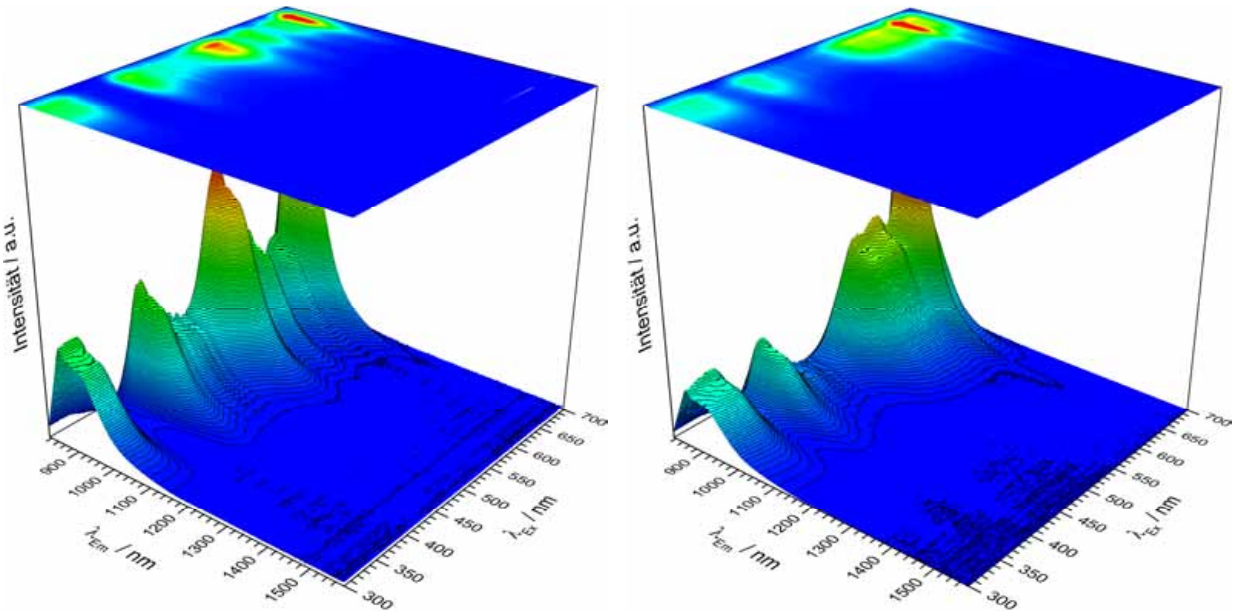


Abb. 9.3-44: *3D NIR-Emissionspektren einer TPPc Lösung (links) und einer TtBPPc Lösung (rechts) in THF mit Anregung zwischen 300 und 700 nm.*

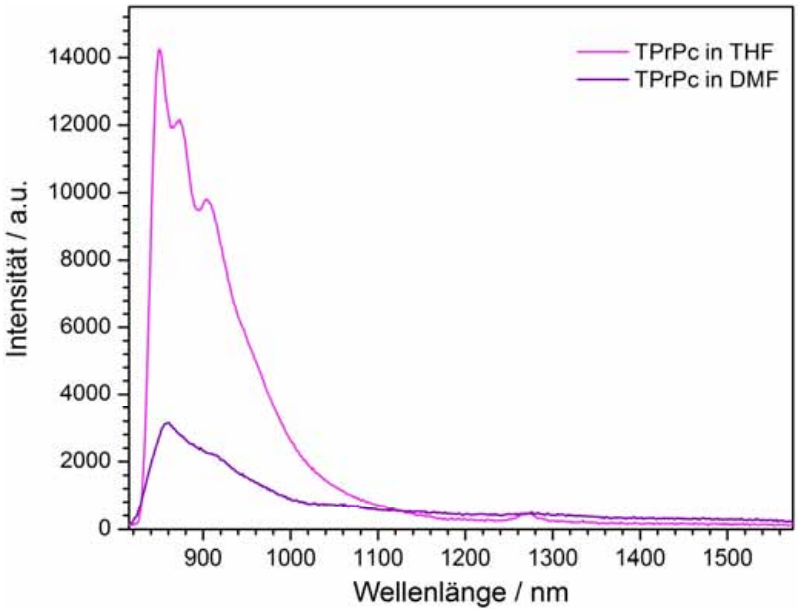


Abb. 9.3-45: *NIR Emissionsspektren (λ_{Ex} = 625 nm) einer TPrPc Lösung in THF und DMF.*

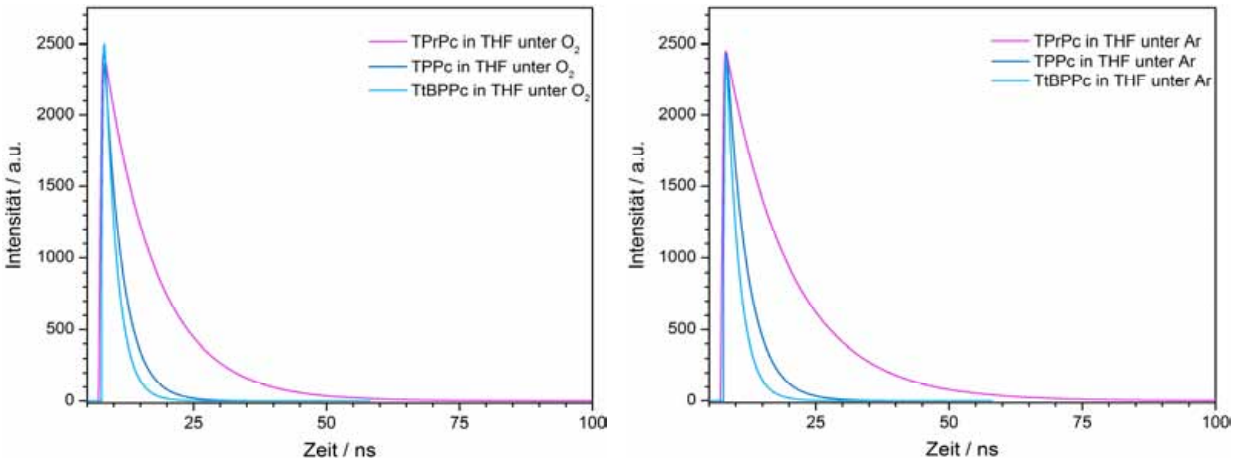

TPrPc in THF unter O2
TPPc in THF unter O2
TtBPPc in THF unter O2
Intensität / a.u.
Zeit / ns
TPrPc in THF unter Ar
TPPc in THF unter Ar
TtBPPc in THF unter Ar
Intensität / a.u.
Zeit / ns

Abb. 9.3-46: *Vergleich der Fluoreszenzkinetiken (λ_{Ex} = 403 nm) bei 640 nm der Lösungen der Porphycen Derivate in THF in Gegenwart von O_2 (links) und ohne O_2 (rechts) bei RT.*

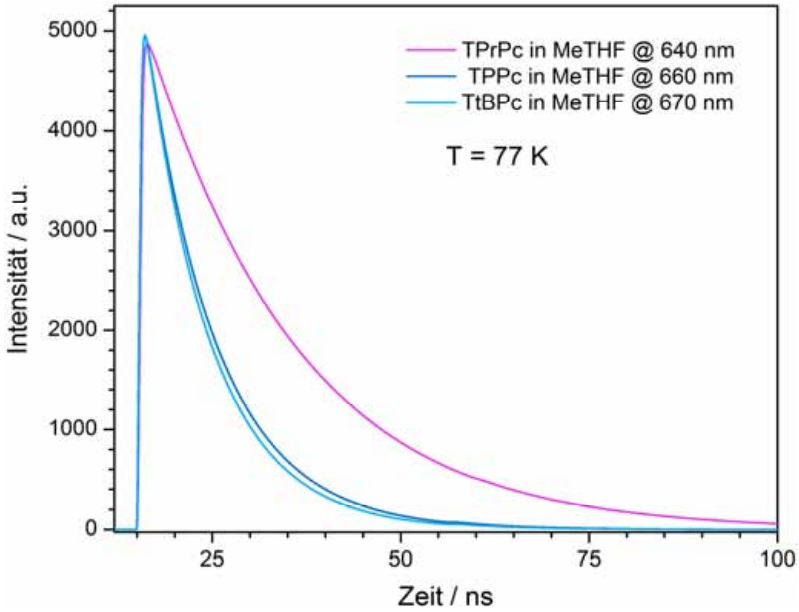


Abb. 9.3-47: *Vergleich der Fluoreszenzkinetiken (λ_{Ex} = 403 nm) bei 640 nm der Lösungen der Porphycen Derivate in MeTHF bei 77 K.*

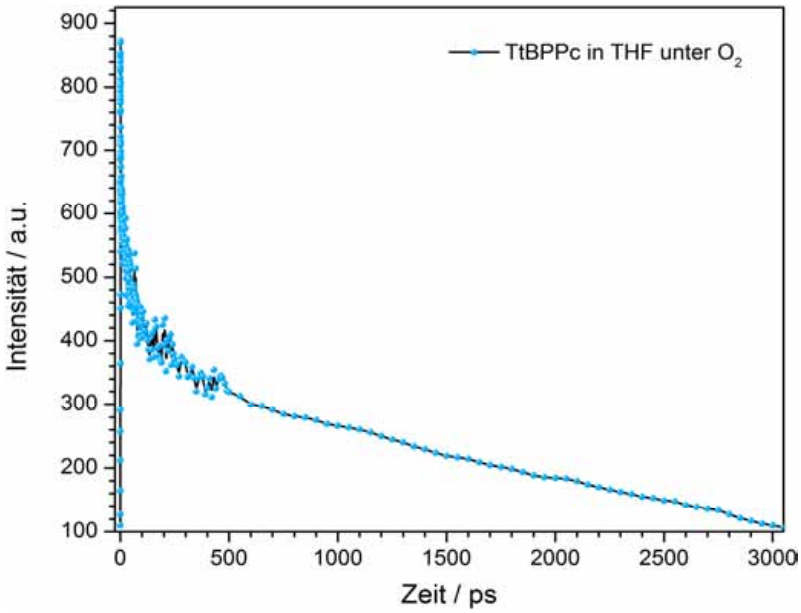


Abb. 9.3-48: *Fluoreszenzkinetik einer fs Fluoreszenz Aufwärtskonversionsmessung (λ_{Ex} = 387 nm) bei 640 nm einer TtBPPc Lösung in THF in Gegenwart von O_2.*

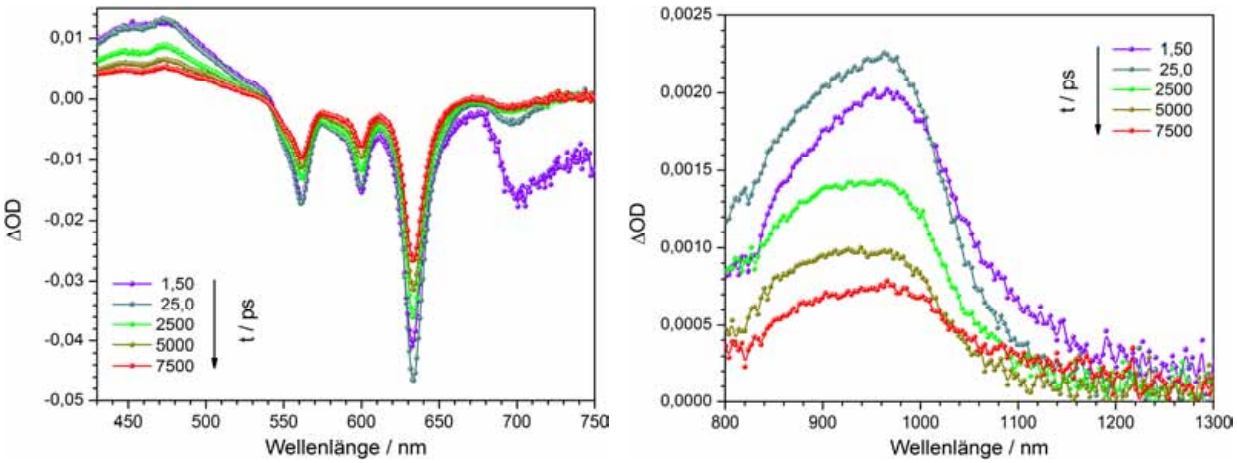


Abb. 9.3-49: *fs transiente Absorptionsspektren (λ_{Ex} = 387 nm, P = 200 nJ) im Vis- (links) und im NIR-Bereich (rechts) zu verschiedenen Zeiten einer TPrPc Lösung in DMF.*

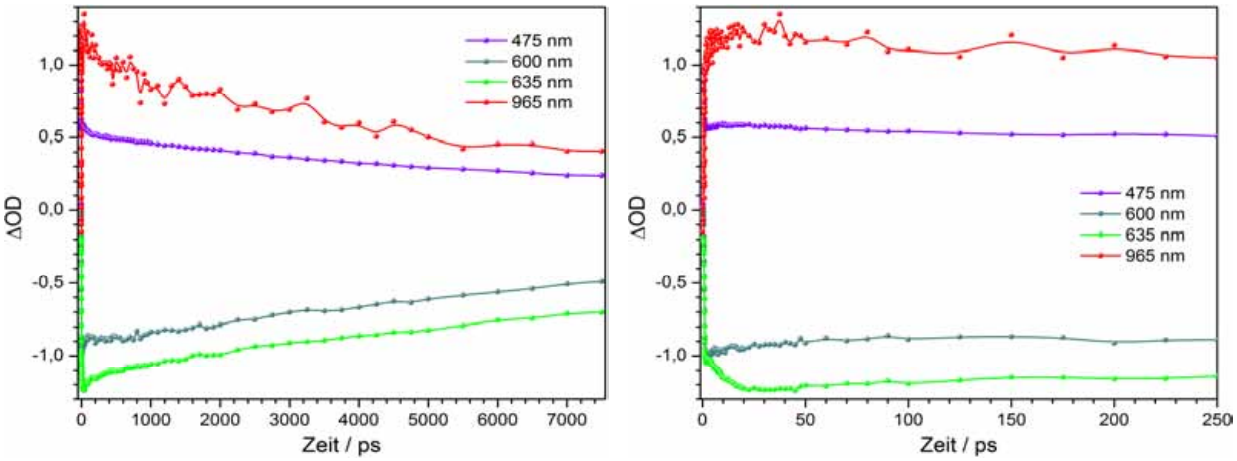


Abb. 9.3-50: *Zeitprofile der fs transiente Absorptionsmessung (λ_{Ex} = 387 nm, P = 200 nJ) einer TPrPc Lösung in DMF über den gesamten Zeitbereich (links) und mit Fokus auf die ersten 25 ps (rechts).*

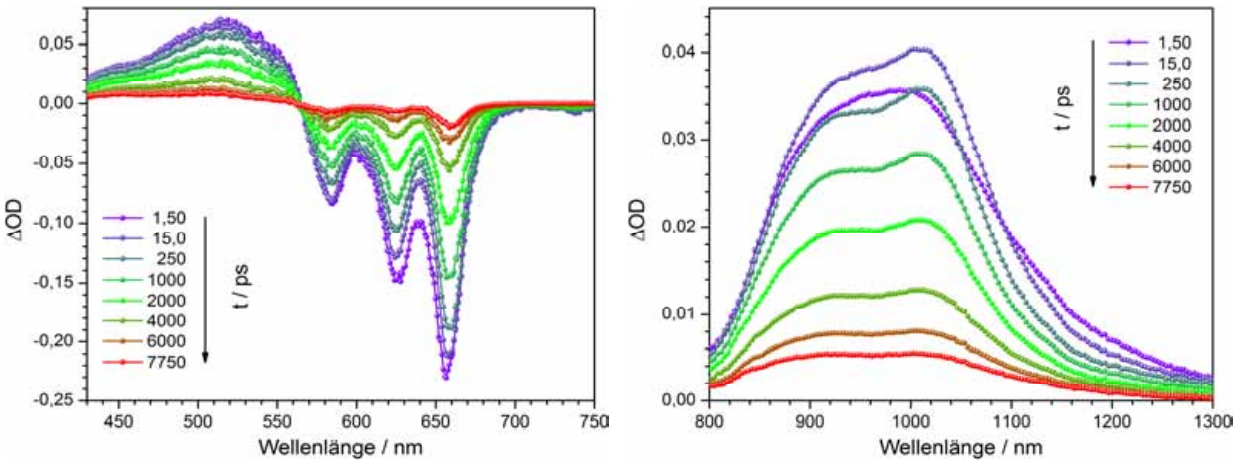


Abb. 9.3-51: *fs transiente Absorptionsspektren (λ_{Ex} = 387 nm, P = 200 nJ) im Vis- (links) und im NIR-Bereich (rechts) einer TPPc Lösung in THF.*

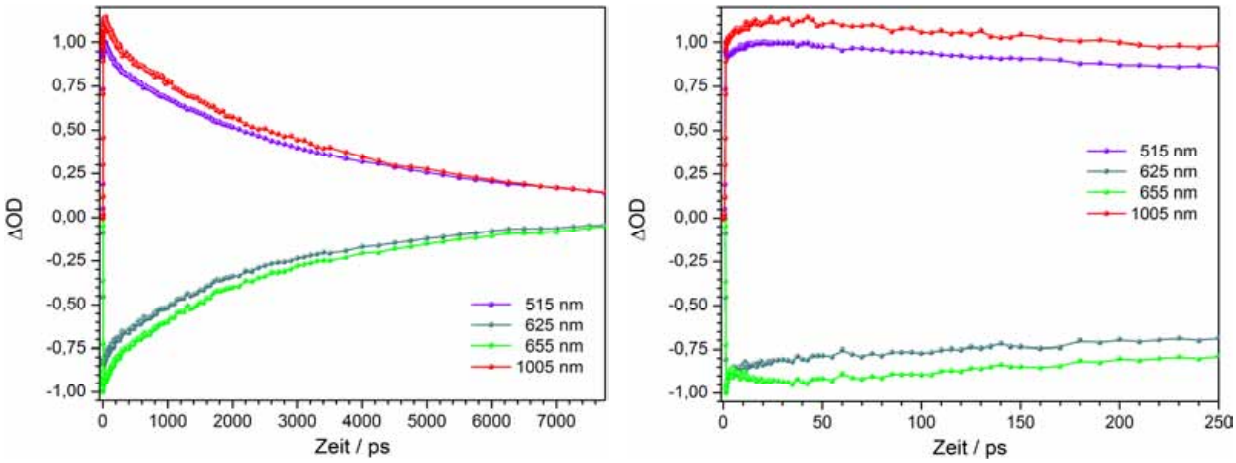


Abb. 9.3-52: *Zeitprofile der fs transiente Absorptionsmessung (λ_{Ex} = 387 nm, P = 200 nJ) einer TPPc Lösung in THF über den gesamten Zeitbereich (links) und mit Fokus auf die ersten 25 ps (rechts).*

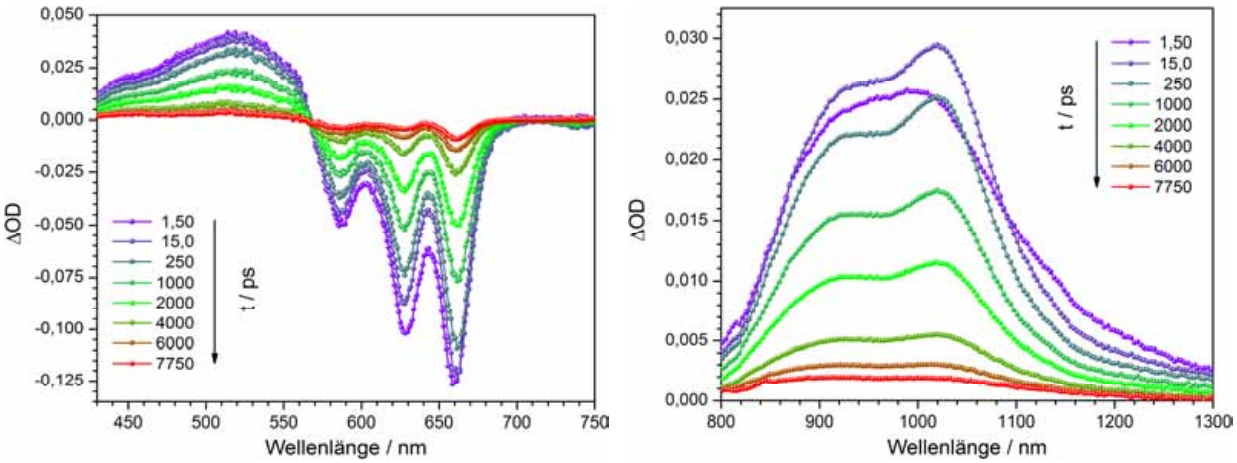


Abb. 9.3-53: *fs transiente Absorptionsspektren (λ_{Ex} = 387 nm, P = 200 nJ) im Vis- (links) und im NIR-Bereich (rechts) einer TtBPPc Lösung in THF.*

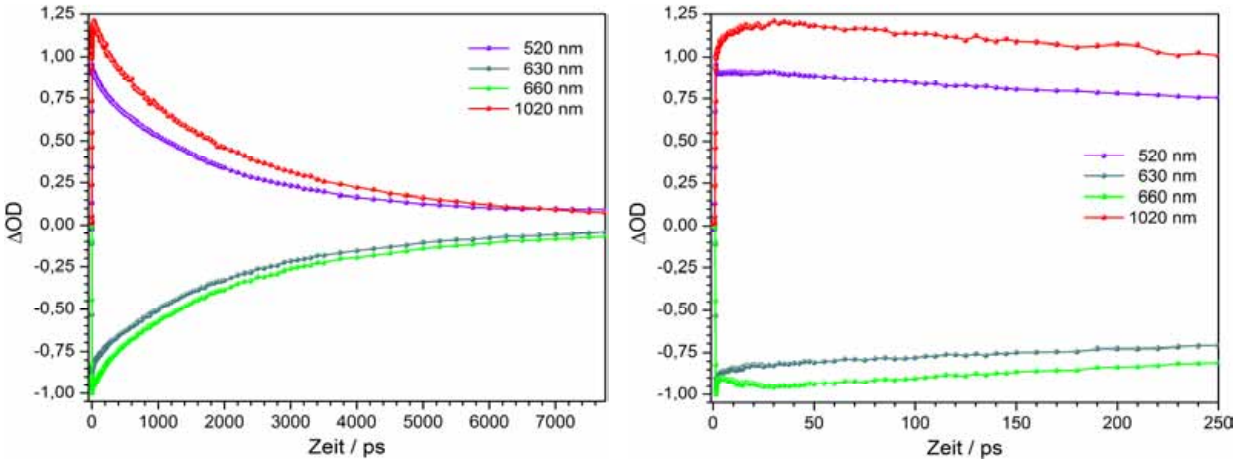


Abb. 9.3-54: *Zeitprofile der fs transiente Absorptionsmessung (λ_{Ex} = 387 nm, P = 200 nJ) einer TtBPPc Lösung in THF über den gesamten Zeitbereich (links) und mit Fokus auf die ersten 25 ps (rechts).*

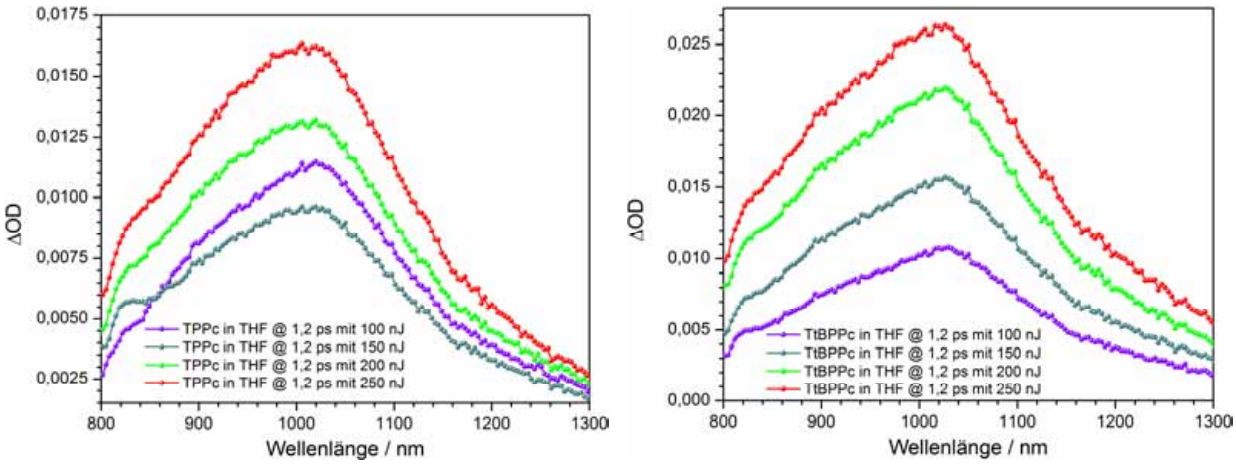

ΔOD
Wellenlänge / nm
TPPc in THF @ 1,2 ps mit 100 nJ
TPPc in THF @ 1,2 ps mit 150 nJ
TPPc in THF @ 1,2 ps mit 200 nJ
TPPc in THF @ 1,2 ps mit 250 nJ
TtBPPc in THF @ 1,2 ps mit 100 nJ
TtBPPc in THF @ 1,2 ps mit 150 nJ
TtBPPc in THF @ 1,2 ps mit 200 nJ
TtBPPc in THF @ 1,2 ps mit 250 nJ

Abb. 9.3-55: *fs transiente Absorptionsspektren (λ_{Ex} = 387 nm) mit verschiedenen Laserleistungen einer TPPc Lösung (links) und einer TtBPPc Lösung (rechts) in THF bei 1,1 ps und.*

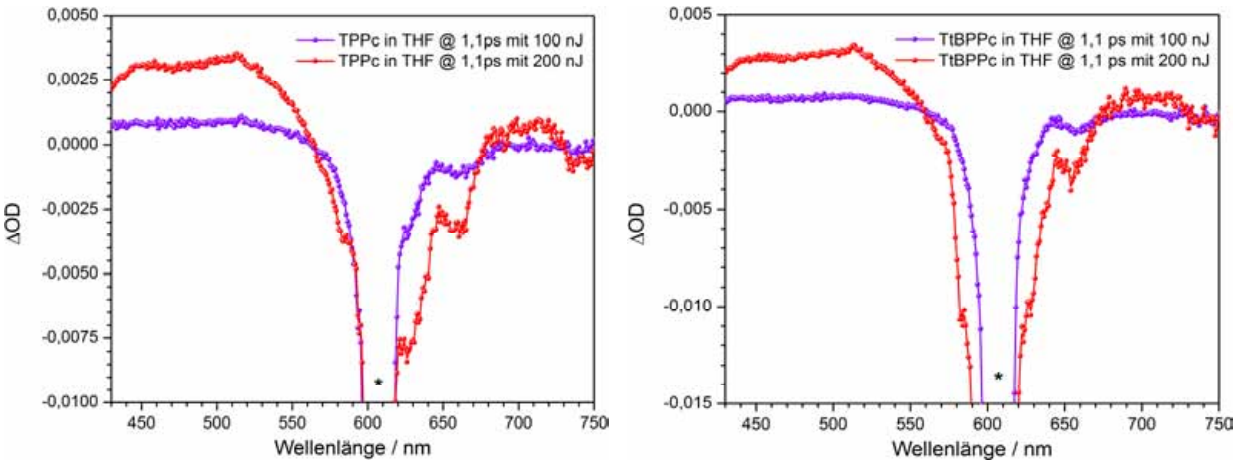

ΔOD
Wellenlänge / nm
TPPc in THF @ 1,1ps mit 100 nJ
TPPc in THF @ 1,1ps mit 200 nJ
TtBPPc in THF @ 1,1 ps mit 100 nJ
TtBPPc in THF @ 1,1 ps mit 200 nJ
*

Abb. 9.3-56: *fs transiente Absorptionsspektren (λ_{Ex} = 605 nm) mit verschiedenen Laserleistungen einer TPPc Lösung (links) und einer TtBPPc Lösung (rechts) in THF bei 1,1 ps und (***** = Lasersignatur der Anregung).*

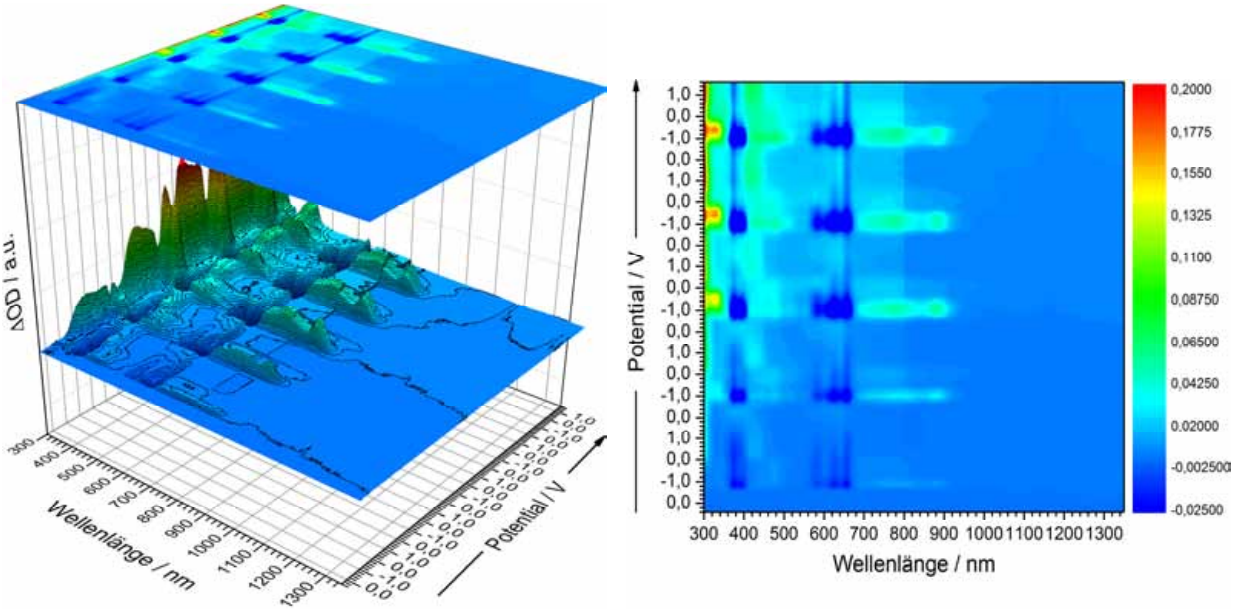


Abb. 9.3-57: *3D Darstellung (links) und 2D Projektion (rechts) einer UV/Vis-NIR-Absorption-Spektroelektrochemie-Messung einer TPPc Lösung in THF mit $N(tBu)_4PF_6$ (0,1 M) über 5 Zyklen zwischen +1,0 und -1,0 V vs. Ag-Draht.*

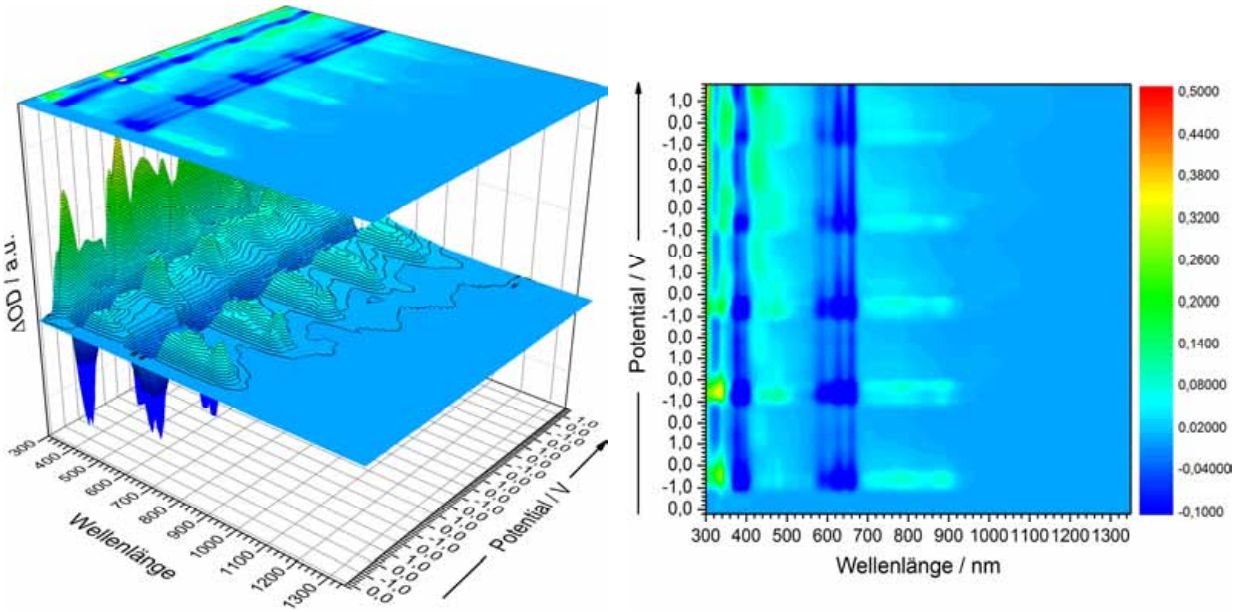


Abb. 9.3-58: *3D Darstellung (links) und 2D Projektion (rechts) einer UV/Vis-NIR-Absorption-Spektroelektrochemie-Messung einer TtBPPc Lösung in THF mit $N(tBu)_4PF_6$ (0,1 M) über 5 Zyklen zwischen +1,0 und -1,0 V vs. Ag-Draht.*

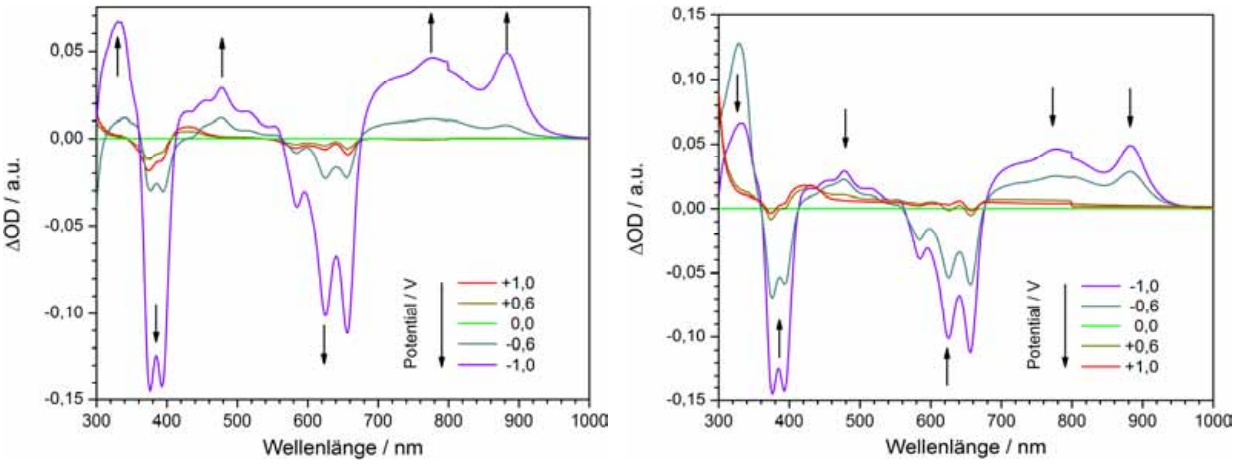


Abb. 9.3-59: *Differentielle Spektren der UV/Vis-NIR-Absorption-Spektroelektrochemie-Messung einer TPPc Lösung in THF mit $N(tBu)_4PF_6$ (0,1 M) unter reduktiven Bedingungen (links) und oxidativen (rechts).*

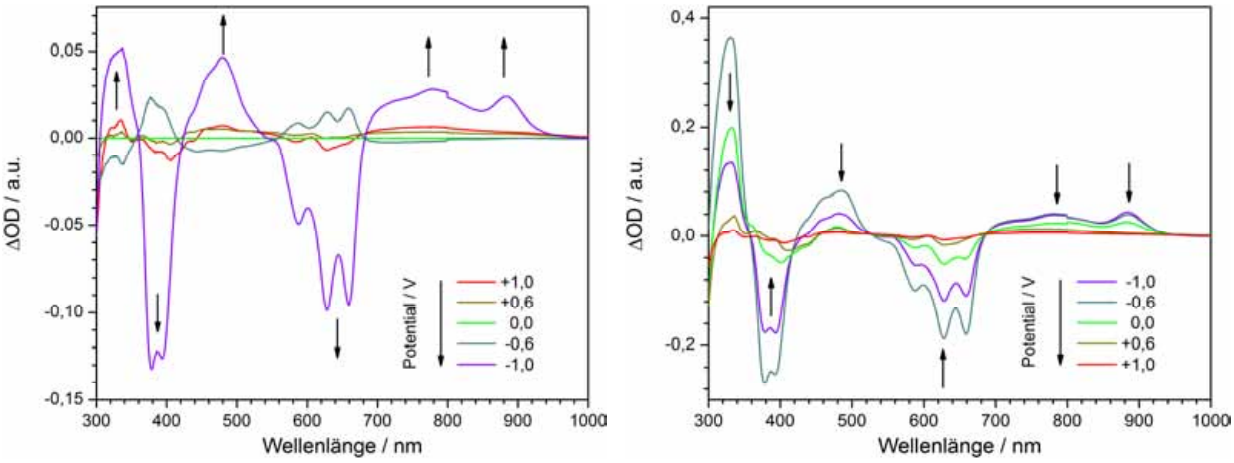


Abb. 9.3-60: *Differentielle Spektren der UV/Vis-NIR-Absorption-Spektroelektrochemie-Messung einer TtBPPc Lösung in THF mit $N(tBu)_4PF_6$ (0,1 M) unter reduktiven Bedingungen (links) und oxidativen (rechts).*

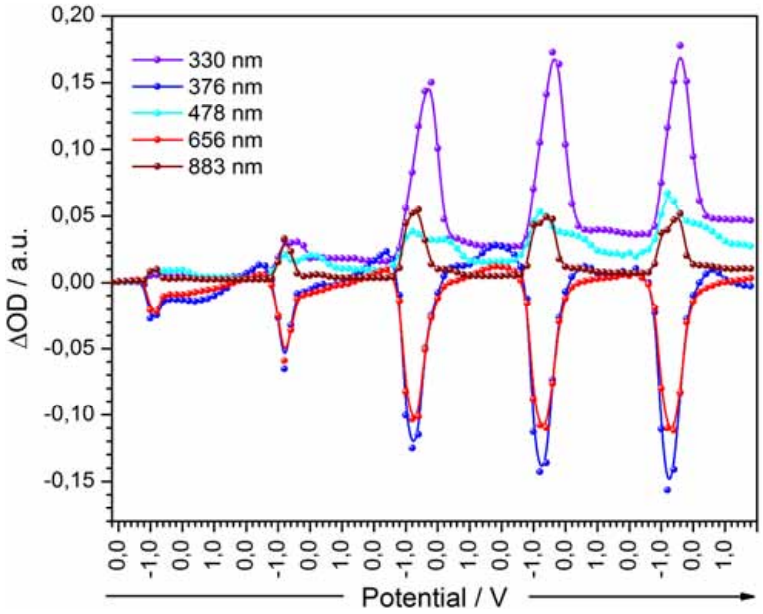


Abb. 9.3-61: *Potentialabhängigkeit von Absorptionsbanden der UV/Vis-NIR-Absorption-Spektroelektrochemie-Messung einer TPPc Lösung in THF mit $N(tBu)_4PF_6$ (0,1 M) über 5 Zyklen zwischen +1,0 und -1,0 V vs. Ag-Draht.*

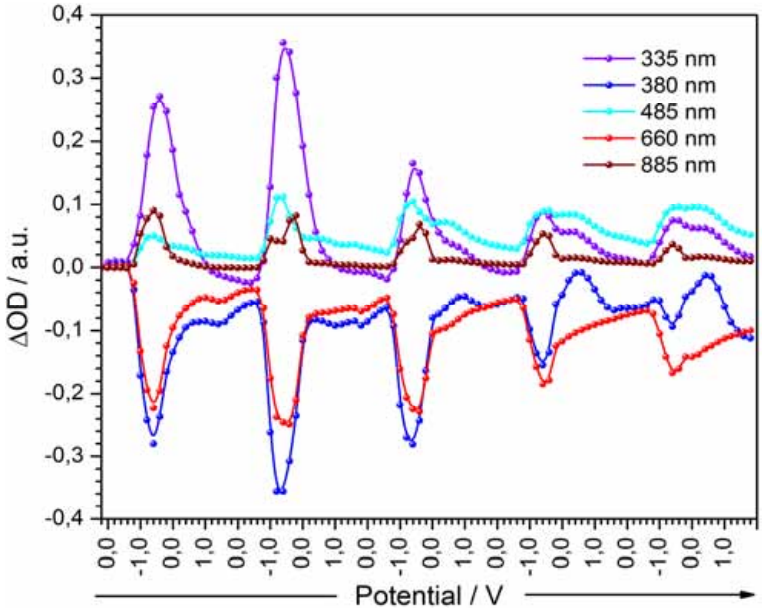


Abb. 9.3-62: *Potentialabhängigkeit von Absorptionsbanden der UV/Vis-NIR-Absorption-Spektroelektrochemie-Messung einer TtBPPc Lösung in THF mit $N(tBu)_4PF_6$ (0,1 M) über 5 Zyklen zwischen +1,0 und -1,0 V vs. Ag-Draht.*

9.3.5.2 Das Nanohybridsystem: CoMoCat/Tetra-Propyl-Porphycen

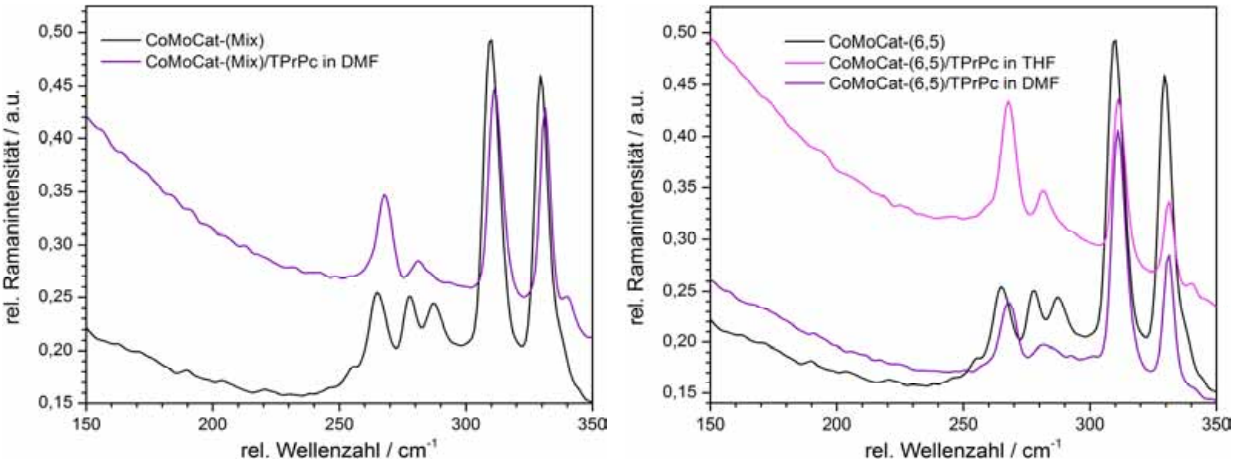


Abb. 9.3-63: *Vergleich der RBM Regionen der FT-Ramanspektren (λ_{Ex} = 1064 nm) der Filme aus den Suspensionen: CoMoCat-(Mix) in THF und CoMoCat-(Mix)/TPrPc in DMF (links) sowie CoMoCat-(6,5)/TPrPc in THF und DMF (rechts).*

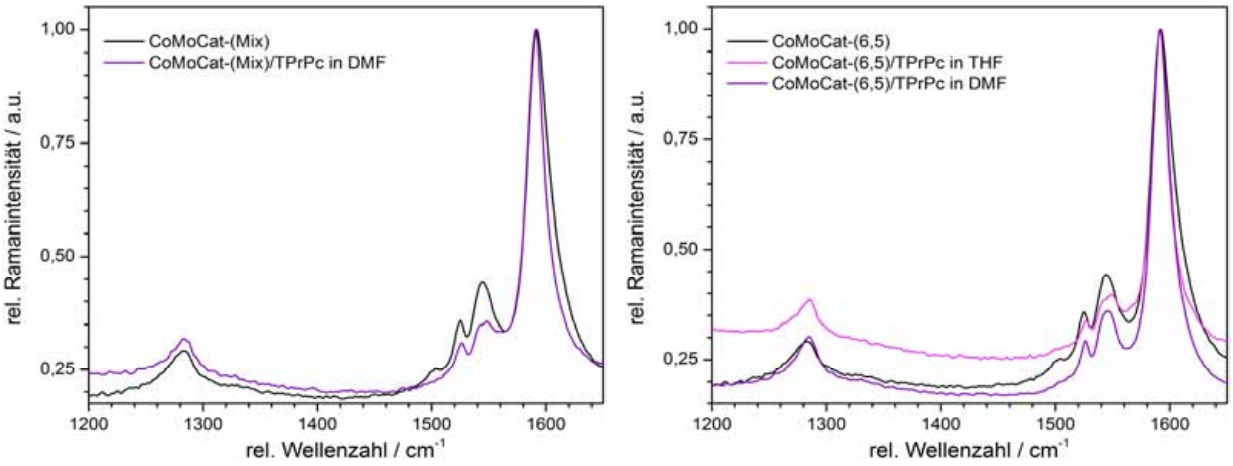


Abb. 9.3-64: *Vergleich der HEM Regionen der FT-Ramanspektren (λ_{Ex} = 1064 nm) der Filme aus den Suspensionen: CoMoCat-(Mix) in THF und CoMoCat-(Mix)/TPrPc in DMF (links) sowie CoMoCat-(6,5)/TPrPc in THF und DMF (rechts).*

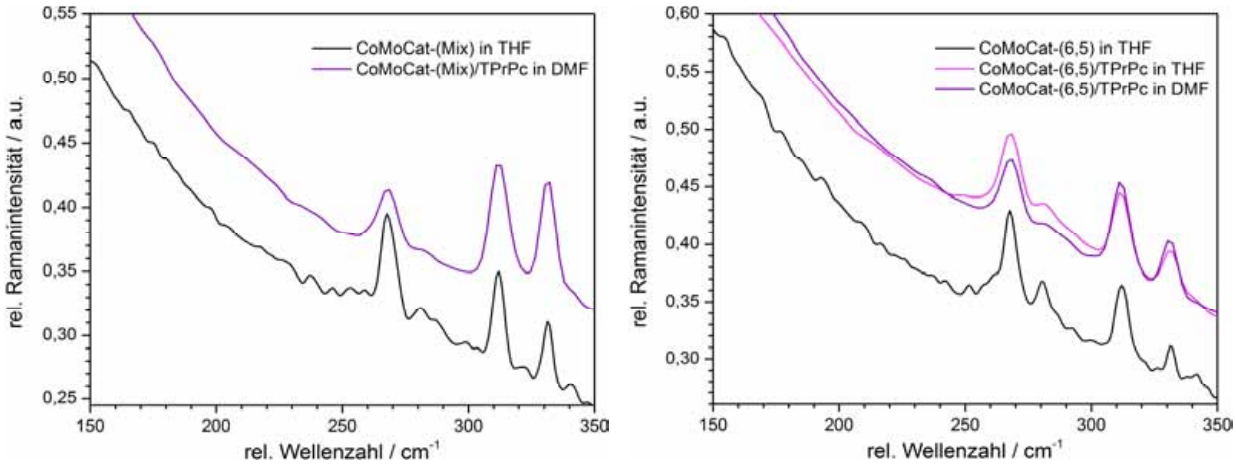


Abb. 9.3-65: *Vergleich der RBM Regionen der FT-Ramanspektren (λ_{Ex} = 1064 nm) der Suspensionen: CoMoCat-(Mix) in THF und CoMoCat-(Mix)/ TPrPc in DMF (links) sowie CoMoCat-(6,5)/TPrPc in THF und DMF (rechts).*

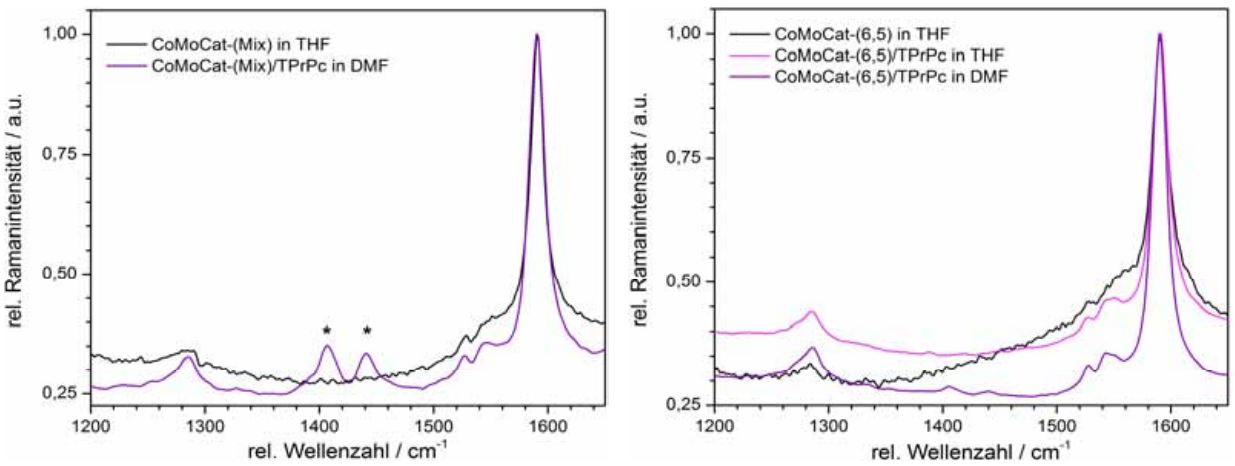


Abb. 9.3-66: *Vergleich der HEM Regionen der FT-Ramanspektren (λ_{Ex} = 1064 nm) der Suspensionen: CoMoCat-(Mix) in THF und CoMoCat-(Mix)/ TPrPc in DMF (links) sowie CoMoCat-(6,5)/TPrPc in THF und DMF (rechts) (* = LM).*

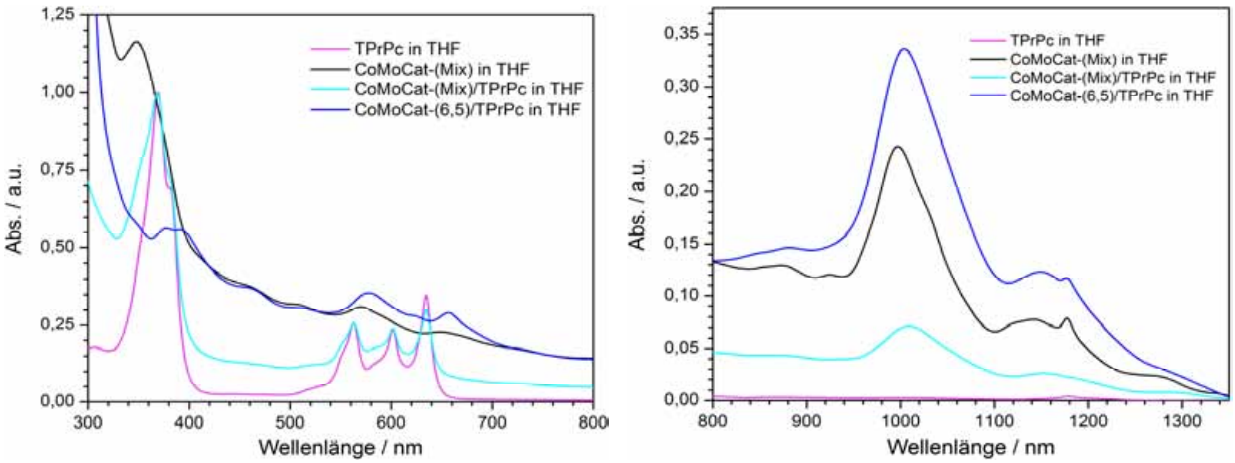


Abb. 9.3-67: *Vergleich der UV/Vis-NIR Absorptionsspektren von der TPrPc Lösung in THF und den Suspensionen: CoMoCat-(Mix) und CoMoCat/TPrPc in THF mit Vergrößerung des Vis Bereiches (links) und NIR (rechts).*

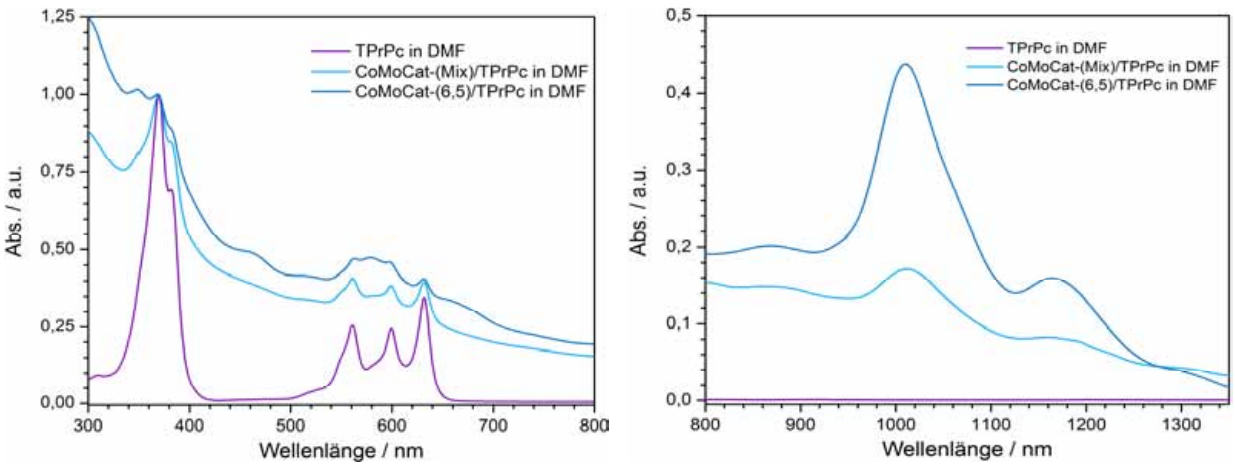


Abb. 9.3-68: *Vergleich der UV/Vis-NIR Absorptionsspektren von der TPrPc Lösung in DMF und den Suspensionen: CoMoCat/TPrPc in DMF mit Vergrößerung des Vis Bereiches (links) und NIR (rechts).*

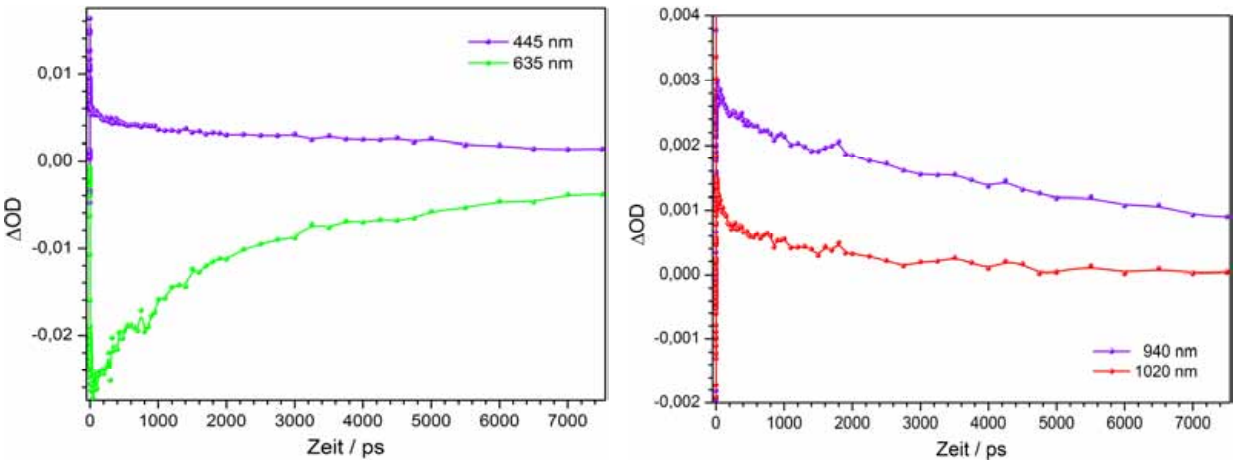


Abb. 9.3-69: *Kinetiken der fs transiente Absorptionsmessung (λ_{Ex} = 387 nm, P = 200 nJ) über 7500 ps der CoMoCat-(Mix)/TPrPc-Suspension in THF.*

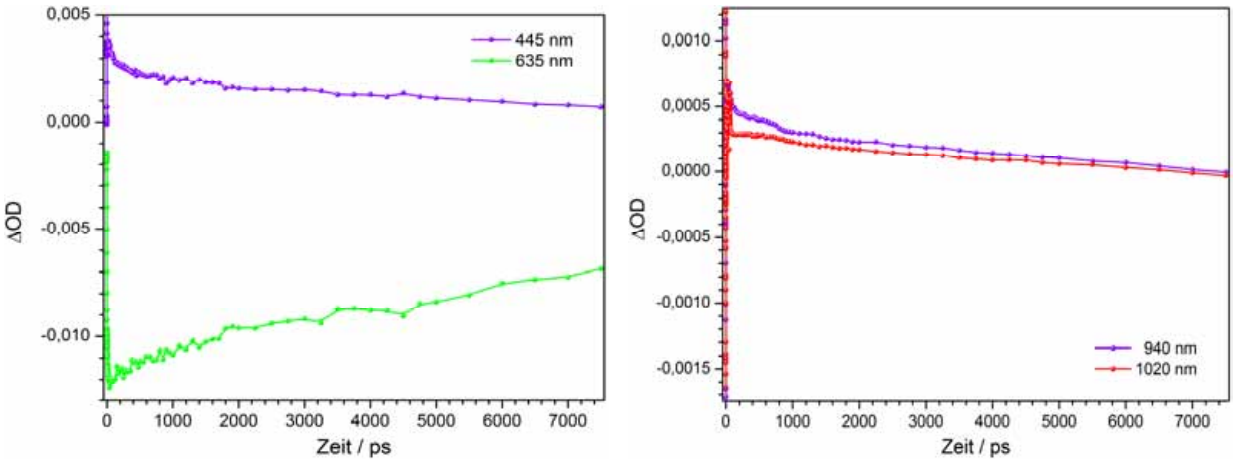


Abb. 9.3-70: *Kinetiken der fs transiente Absorptionsmessung (λ_{Ex} = 387 nm, P = 200 nJ) über 7500 ps der CoMoCat-(Mix)/TPrPc-Suspension in DMF.*

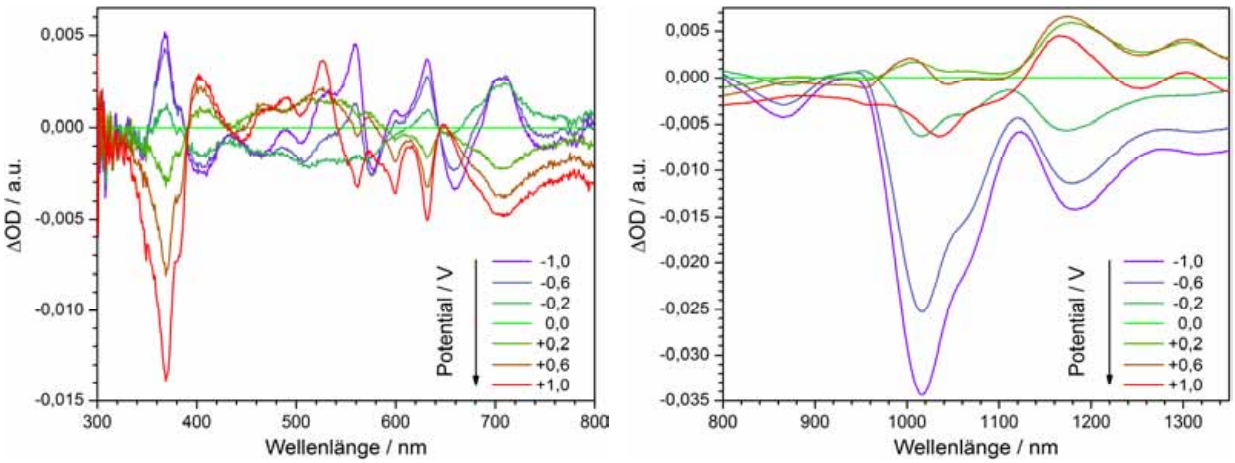


Abb. 9.3-71: *Differentielle Spektren mit Vergrößerung des Vis- (links) und des NIR-Bereiches (rechts) der UV/Vis-NIR-Absorption-Spektroelektrochemie-Messung des Systems CoMoCat-(6,5)/TPrPc in DMF mit $N(tBu)_4PF_6$ (0,05 M) unter oxidativen Bedingungen vs. Ag-Draht.*

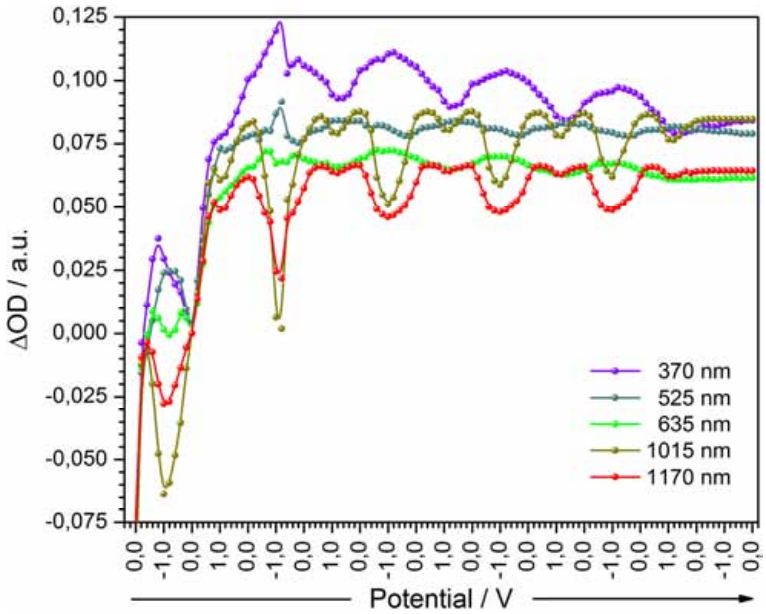


Abb. 9.3-72: *Potentialabhängigkeit von Absorptionsbanden der UV/Vis-NIR-Absorption-Spektroelektrochemie-Messung des Systems CoMoCat-(6,5)/TPrPc in DMF mit $N(tBu)_4PF_6$ (0,05 M).*

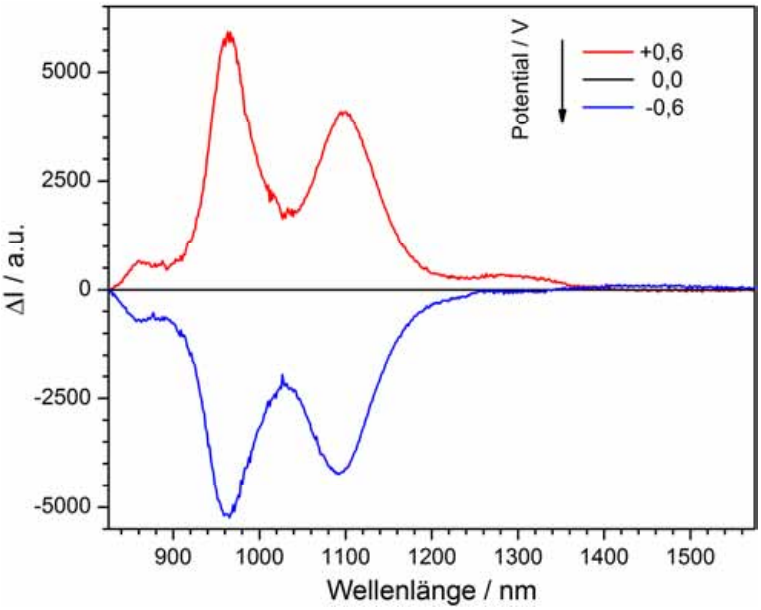


Abb. 9.3-73: *Differentielle Spektren der NIR-Emission-Spektroelektrochemie-Messung (λ_{Ex} = 676 nm) des Systems CoMoCat-(6,5)/TPrPc in DMF mit $N(tBu)_4PF_6$ (0,05 M) bei - 0,6 V und + 0,6 V vs. Ag-Draht.*

9.4 Literaturverzeichnis

[1] www.periodensystem.info/elemente/kohlenstoff, **2011-09-09**.

[2] Holleman, A. F.; Wiberg, N., *„Lehrbuch der Anorganischen Chemie“*, 101. Auflage, Walter de Gruyter, Berlin, **1995**.

[3] Krüger, A., *„Neue Kohlenstoffmaterialien – Eine Einführung“*, 1. Auflage, Teubner Verlag, Wiesbaden, **2007**.

[4] S. Iijima, “Helical microtubules of graphitic carbon”, *Nature*, **1991**, *56*, 354.

[5] http://pages.unibas.ch/phys-meso/Education/Teaching/Nanotubes.gif.

[6] Bachilo, S. M.; Strano, M. S.; Kittrell, C.; Hauge, R. H.; Smalley, R. E.; Weisman, R. B., “Structure-assigned optical spectra of single-walled carbon nanotubes”, *Science*, **2002**, *298*, 2361.

[7] Dresselhaus, M. S.; Dresselhaus, G.; Avouris, Ph., *“Carbon Nanotubes – synthesis, structure, properties, and applications”*, Springer Verlag, Berlin, **2001**.

[8] Charlier, J. C.; Issi, J.-P., “Electronic structure and quantum transport in carbon nanotubes”, *Appl. Phys. A*, **1998**, *67*, 79.

[9] Guo, T.; Nikolaev, P.; Thess, A.; Colbert, D. T.; Small, R. E., “Catalytic growth of single-walled nanotubes by laser vaporization”, *Chem. Phys. Lett.*, **1995**, *243*, 49.

[10] Y. Wang, W. Fei, G. Gu, H. Yu, “Agglomerated carbon nanotubes and its mass production in a fluidized-bed reactor”, *Physica B,* **2002**, *323*, 327.

[11] Krätschmer, W; Lamb, L. D.; Fostiropoulous, K.; Huffman, D. R., “Solid C_{60}: a new form of carbon”, *Nature,* **1990**, *347*, 354.

[12] Krätschmer, W., “The story of making fullerenes”, *Nanoscale*, **2011**, *3*, 2485.

[13] Rao, C. N. R.; Govindaraj, A., “*Nanotubes and Nanowires”*, RCS Publishing, Cambridge, **2005**.

[14] Smalley, R. E.; Yakobson, B. I., “The future of fullerenes”, *Solid State Commun.*, **1998**, *107*, 597.

[15] http://swentnano.com/tech/what_is_comocat.php.

[16] Arnold, M. S.; Green, A. A.; Hulvat, J. F.; Stupp, S. I.; Hersam, M. C., "Sorting carbon nanotubes by electronic structure using density differentiation", *Nature Nanotechnology*, **2006**, *1*, 60.

[17] Arnold, M. S.; Suntivich, J.; Stupp, S. I.; Hersam, M. C., "Hydrodynamic characterization of surfactant encapsulated carbon nanotubes using an analytical ultracentrifuge", *ACS Nano*, **2008**, *2*, 2291.

[18] Reich, S.; Thomsen, C.; Maultzsch, J., *"Carbon Nanotubes: Basic concepts and physical properties"*, Wiley-VCH, Weinheim, **2004**.

[19] Jorio, A.; Dresselhaus, G.; Dresselhaus, M. S., *"Carbon Nanotubes: Advanced topics in the synthesis, structure, properties and applications"*, Springer Verlag, Berlin, **2008**.

[20] Dresselhaus M. S.; Dresselhaus, G.; Saito R.; Jorio A., "Raman spectroscopy of carbon nanotubes", *Phys. Rep*., **2005**, *409*, 47.

[21] Miyauchi, Y.; Hirori, H.; Matsuda, K.; Kanemitsu, Y., "Radiative lifetimes and coherence lengths of one-dimensional excitons in single-walled carbon nanotubes", *Phys. Rev. B*, **2009**, *80*, 081410.

[22] Crochet, J. J; Sau, J. D.; Duque, J. G.; Doorn, S. K.; Cohen, M. L., "Electrodynamic and excitonic intertube interactions in semiconducting carbon nanotube aggregates", *ACS Nano*, **2011**, *5*, 2611.

[23] Graham, M. W.; Chmeliov, Ma, J.; Y.-Z.; Shinohara, H.; Green, A. A.; Hersam, M. C.; Valkunas, L.; Fleming, G. R., "Exciton dynamics in semiconducting carbon nanotubes", *J. Phys. Chem. B*, **2011**, *115*, 5201.

[24] Niyogi, S.; Hamon, M. A.; Hu, H.; Zhao, B.; Bhowmik, P.; Sen, R.; Itkis, M. E.; Haddon, R. C., "Chemistry of single-walled carbon nanotube", *Acc. Chem. Res.*, **2002**, *35*, 1105.

[25] Maggini, M.; Scorrano, G.; Prato, M., "Addition of azomethine ylides to C_{60}: synthesis, characterization, and functionalization of fullerene pyrrolidines", *J. Am. Chem. Soc.*, **1993**, *115*, 9798.

[26] Georgakilas, V.; Kordatos, K.; Prato, M.; Guldi, D. M.; Holzinger M.; Hirsch, A., "Organic functionalization of carbon nanotubes", *J. Am. Chem. Soc.*, **2002**, *124*, 760.

[27] Ausman, K. D.; Piner, R.; Lourie, O.; Ruoff, R. S.; Korobov, M., "Organic solvent dispersions of single-walled carbon nanotubes: Toward solutions of pristine nanotubes", *J. Phys. Chem. B*, **2000**, *104*, 8911.

[28] O'Connell, M. J.; Bachilo, S. M.; Huffman, C. B.; Moore, V. C.; Strano, M. S.; Haroz, E. H.; Rialon, K. L.; Boul, P. J.; Noon, W. H.; Kittrell, C.; Ma, J.; Hauge, R. H.; Weisman, R. B.; Smalley, R. E., "Band gap fluorescence from individual single-walled carbon nanotubes", *Science*, **2002**, *297*, 593.

[29] Priya, B. R.; Byrne, H. J., "Investigation of sodium dodecyl benzene sulfonate assisted dispersion and debundling of single-wall carbon nanotubes", *J. Phys. Chem. C*, **2008**, *112*, 332.

[30] Wenseleers, W.; Vlasov, I. I.; Goovaerts, E.; Obraztsova, E. D.; Lobach, A. S.; Bouwen, A., "Efficient isolation and solubilization of pristine single-walled nanotubes in bile salt micelles", *Adv. Funct. Mater.*, **2004**, *14*, 1105.

[31] Kang, Y. K.; Lee, O-S.; Deria, P; Kim, S. H.; Park, T-H.; Bonnell, D. A.; Saven, J. G.; Therien, M. J., "Helical wrapping of single-walled carbon nanotubes by water soluble poly(p-phenyleneethynylene)", *Nano Lett.*, **2009**, *9*, 1414.

[32] Hwang, J-Y.; Nish, A.; Doig, J.; Douven, S.; Chen, C-W.; Chen, L-C.; Nicholas, R. J., "Polymer structure and solvent effects on the selective dispersion of single-walled carbon nanotubes", *J. Am. Chem. Soc.*, **2008**, *130*, 3543.

[33] Yang, R.; Tang, Z.; Yan, J.; Kang, H.; Kim, Y.; Zhu, Z.; Tan, W., "Noncovalent assembly of carbon nanotubes and single-stranded DNA: An effective sensing platform for probing biomolecular interactions", *Anal. Chem.*, **2008**, *80*, 7408.

[34] Debnath, S.; Cheng, Q.; Hedderman, T. G.; Byrne, H. J., "Comparative study of the interaction of different polycyclic aromatic hydrocarbons on different types of single-walled carbon nanotubes", *J. Phys. Chem. C.*, **2010**, *114*, 8167.

[35] Ghosh, A.; Rao, K. V.; Voggu, R.; George, S. J., "Non-covalent functionalization, solubilization of graphene and single-walled carbon nanotubes with aromatic donor and acceptor molecules", *Chem. Phys. Lett.*, **2010**, *488*, 198.

[36] Hahn, U.; Engmann, S.; Oelsner, C.; Ehli, C.; Guldi, D. M.; Torres, T., "Immobilizing water-soluble dendritic electron donors and electron acceptors phthalocyanines and perylenediimides onto single wall carbon nanotubes", *J. Am. Chem. Soc.*, **2010**, *132*, 6392.

[37] Ehli, C.; Oelsner, C.; Guldi, D. M.; Mateo-Alonso, A.; Prato, M.; Schmidt, C.; Backes, C.; Hauke, F.; Hirsch, A., "Manipulating single-wall carbon nanotubes by chemical doping and charge transfer with perylene dyes", *Nature Chemistry*, **2009**, *1*, 243.

[38] Oelsner, C.; Schmidt, C.; Hauke, F.; Prato, M.; Hirsch, A.; Guldi, D. M., "Interfacing strong electron acceptors with single wall carbon nanotubes", *J. Am. Chem. Soc.*, **2011**, *133*, 4580.

[39] Tanaka, K.; Yamabe, T.; Fukui, K., *"The Science and Technology of Carbon Nanotubes"*, Elsevier, Oxford, **1999**.

[40] Harris, P. J. F., *"Carbon Nanotubes and Related Structures: New Materials for the Twenty-First Century"*, University Press Cambridge, Cambridge, **2001**.

[41] Feldman, A. K.; Steigerwald, M. L.; Guo, X.; Nuckolls, C., "Molecular electronic devices based on single-walled carbon nanotube electrodes", *Acc. Chem. Res.*, **2008**, *41*, 1731.

[42] Ishikawa, F. N.; Chang, H-K.; Ryu, K.; Chen, P-C.; Badmaev, A.; De Arco, L. G.; Shen, G.; Zhou, C., "Transparent electronics based on transfer printed aligned carbon nanotubes on rigid and flexible substrates", *ACS Nano*, **2009**, *3*, 73.

[43] Guldi, D. M., "Nanometer scale carbon structures for charge-transfer systems and photovoltaic applications", *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2007**, *9*, 1400.

[44] Guldi, D. M.; Rahman, G. M. A.; Prato, M.; Jux, N.; Qin, S.; Ford, W., "Single-wall carbon nanotubes as integrative building blocks for solar-energy conversion", *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2005**, *44*, 2015.

[45] Becker, H. G. O., *„Einführung in die Photochemie"*, 2. überarbeitet Auflage, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, **1983**.

[46] Mustroph, H.; Ernst, S., "Das Franck-Condon-Prinzip", *ChiuZ*, **2011**, *45*, 256.

[47] Valeur, B., *"Molecular Fluorescence – Principles and Application"*, Wiley-VCH, Weinheim, **2002**.

[48] Marcus, R. A.; Sutin, N., "Electron transfers in chemistry and biology", *Biochim. Biophys. Acta.*, **1985**, *811*, 265.

[49] Marcus, R. A., "Electron transfer reactions in chemistry: Theory and experiment", *Rev. Mod. Phys.*, **1993**, *65*, 599.

[50] Schmidt, W., *„Optische Spektroskopie - Eine Einführung für Naturwissenschaftler und Techniker"*, VCH, Weinheim **1994**.

[51] http://www.horiba.com/scientific/products/fluorescence-spectroscopy/application-notes/quantum-yields/.

[52] Williams, A. T. R.; Winfield, S. A.; Miller, J. N., "Relative fluorescence quantum yields using a computer controlled luminescence spectrometer", *Analyst*, **1983**, *108*, 1067.

[53] Gu, Q.; Kenny, J. E., "Improvement of inner filter effect correction based on determination of effective geometric parameters using a conventional fluorimeter", *Anal. Chem.*, **2008**, *81*, 420.

[54] www.dstuns.iitm.ac.in/teaching-and-presentations/teaching/undergraduate%20/courses/cy306-structure-and-energetics-of-biomolecules/presentations/H-%20and%20J-%20Aggregates.pdf.

[55] Bruker, *„Benutzerhandbuch für das Infrarot-Fourier-Spektrometer IFS 55 Equinox"*, **1995**.

[56] Hesse, M.; Meier, H.; Zeeh, B., *„Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie"*, 6. Auflage, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, **2002**.

[57] www.ir-spektroskopie.de/spec/ftir-prinzip/index.html.

[58] http://las.perkinelmer.com/content/TechnicalInfo/TCH_FTIRATR.pdf.

[59] Schröder, B.; Rudolph, J., *„Physikalische Methoden in der Chemie"*, VCH, **1985**.

[60] Bruker, *„Benutzerhandbuch für das FT-Raman-Spektrometer RFS 100"*, Version 1.0, **1994**.

[61] NOPA plus, *„Fundamentals and Instructions"*, AG Riedle – LS für BioMolekulare Optik, München, **2005**.

[62] Megerle, U.; Pugliesi, I.; Schriever, C; Sailer, C. F.; Riedle, E., "Sub-50 fs broadband absorption spectroscopy with tunable excitation: putting the analysis of ultrafast molecular dynamics on solid ground", *Appl. Phys. B*, **2009**, *96*, 215.

[63] Shah, J., "Ultrafast luminescence spectroscopy using sum frequency generation", *IEEE J. Quantum Electron*, **1988**, *24*, 276.

[64] www.univie.ac.at/ultrafast-dynamics/lab/uc.htm.

[65] Boyd, R.W., *"Nonlinear Optics"*, 3rd Edition, Academic Press – Elsevier, **2008**.

[66] Ultrafast Systems, *"HALCYONE – Fluorescence Lifetime Measurement Systems – User Manual"*, Version 3.8, **2011**.

[67] Binnig, G.; Quate, C. F.; Gerber: C., "Atomic Force Microscope", *Phys. Rev. Lett.*, **1986**, *56*, 930.

[68] Koch,W., *„Handbuch der Nanoanalytik Steiermark"*, Nanonet – Styria, **2005**.

[69] Veeco, *"SPM Training Notebook"*, Revision E, **2003**.

[70] Bagotsky, V. S., *"Fundamentals of Electrochemistry"*, 2nd Edition, Wiley-Interscience, **2006**.

[71] Nickel, U., *„Lehrbuch der Thermodynamik- Eine verständliche Einführung"*, PhysChem Verlag, Erlangen, **2010**.

[72] Schmidt, B., *„Dissertation – Anschauliche Interpretation zyklischer Voltammogramme im Hinblick auf die Anwendung elektrochemischer Methoden in der Analytik"*, Universität Erlangen-Nürnberg, **1996**.

[73] Agger, J., *„Dissertation – Entwicklung und Anwendung eines vollautomatischen voltammetrischen Analysensystems zur Bestimmung von Schwermetallspuren in Lebensmitteln und biologischen Materialien"*, Universität Hamburg, **1998**.

[74] Brett, C. M. A.; Brett, A. M. O., *"Electrochemistry – Principles, Methods, and Applications"*, Oxford University Press, Oxford, **1993**.

[75] Dümmling, S., *„Einführung in die Arbeitstechniken der Elektroanalytik im AK Speiser"*, **1996**.

[76] www.internetchemie.info/chemie/spektroelektrochemie.htm.

[77] Zoski, C. G., *"Handbook of Electrochemistry"*, 1st Edition, Elsevier Science, Oxford, **2007**.

[78] Dunsch, L., "Recent advances in in situ multi-spectroelectrochemistry", *J. Solid. State. Electrochem.*, **2011**, *15*, 1631.

[79] Plieth, W.; Wilson, G. S.; de la Fe, C. G., "Spectroelectrochemistry: A survey of in situ spectroscopic techniques", *Pure & Appl. Chem.*, **1998**, *70*, 1395.

[80] Ehli, C., *„Dissertation – Spektroskopische und elektronische Charakterisierung nanostrukturierter Elektronen-Donor-Akzeptor-Systeme"*, Universität Erlangen, **2009**.

[81] Kavan, L.; Dunsch, L., "Spectroelectrochemistry of carbon nanostructures", *ChemPhysChem*, **2007**, *8*, 974.

[82] Heller, I.; Kong, J.; Heering, H. A.; Williams, K. A.; Lemay, S. G.; Dekker, C., "Individual single-walled carbon nanotubes as nanoelectrodes for electrochemistry", *Nano Lett.*, **2005**, *5*, 137.

[83] Heller, I.; Kong, J.; Williams, K. A.; Dekker, C.; Lemay, S. G., "Electrochemistry at single-walled carbon nanotubes: The role of band structure and quantum capacitance", *J. Am. Chem. Soc.*, **2006**, *128*, 7353.

[84] Kavan, L.; Rapta, P.; Dunsch, L., "In situ Raman and Vis NIR spectroelectrochemistry of single wall carbon nanotubes", *Chem. Phys. Lett.*, **2000**, *328*, 363.

[85] Kavan, L.; Dunsch, L., "Ionic liquid for in situ Vis/NIR and Raman spectroelectrochemistry: Doping of carbon nanostructures ", *ChemPhysChem*, **2003**, *4*, 944.

[86] Rafailov, P. M.; Maultzsch, J.; Thomsen, C.; Kataura, H., "Electrochemical switching of the Peierls-like transition in metallic single-walled carbon nanotubes", *Phys. Rev. B*, **2005**, *72*, 045 411.

[87] Lee, R. S.; Kim, H. J.; Fischer, J. E.; Thess, A.; Smalley, R. E., "Conductivity enhancement in single-walled carbon nanotube bundles doped with K and Br", *Nature*, **1997**, *388*, 255.

[88] Terrones, M.; Filho, A. G. S.; Rao, A. M., "Doped carbon nanotubes: Synthesis, characterization and applications", *Top. Appl. Phys.*, **2008**, *111*, 531.

[89] Kazaoui, S.; Minami, N.; Jacquemin, R.; Kataura, H.; Achiba, Y., "Amphoteric doping of single-wall carbon-nanotube thin films as probed by optical absorption spectroscopy", *Phys. Rev. B*, **1999**, *60*, 13339.

[90] Park, J. S.; Sasaki, K.; Saito, R.; Izumida, W.; Kalbac, M.; Farhat, H.; Dresselhaus, G.; Dresselhaus, M. S., "Fermi energy dependence of the G-band resonance Raman spectra of single-wall carbon nanotubes", *Phys. Rev. B*, **2009**, *80*, 081402.

[91] Kalbac, M.; Farhat, H.; Kavan, L.; Kong, J.; Sasaki, K-I.; Saito, R.; Dresselhaus, M. S., "Electrochemical charging of individual single-walled carbon nanotubes", *ACS Nano*, **2009**, *3*, 2320.

[92] Kalbac, M.; Kavan, L., "Influence of the resonant electronic transition on the intensity of the Raman radial breathing mode of single walled carbon nanotubes during electrochemical Charging", *J. Phys. Chem. C*, **2009**, *113*, 16408.

[93] Rafailov, P M.; Thomsen, C.; Dettlaf-Weglikowska, U.; Hornbostel, B.; Roth, S., "Raman spectroelectrochemistry on SWNTs at higher doping levels: Evidence for a transition to intercalative doping", *Phys. Stat. Sol. (b)*, **2007**, *244*, 4060.

[94] Kubota, S.; Shimamoto, D.; Park, J. S.; Nishikiori, H.; Tanaka, N.; Kim, Y. A.; Fujii, T.; Endo, M.; Dresselhaus, M. S., "Photocatalysis-induced selective decoration of semiconducting single walled carbon nanotubes: hole-doping effect", *Chem. Commun.*, **2010**, *46*, 6977.

[95] Kalbac, M.; Kavan, L.; Dunsch, L.; Dresselhaus, M. S., "Development of the tangential mode in the Raman spectra of SWCNT bundles during electrochemical charging", *Nano Lett.*, **2008**, *8*, 1257.

[96] Corio, P.; Santos, P. S.; Brar, V. W.; Samsonidze, G. G.; Chou, S. G.; Dresselhaus, M. S., "Potential dependent surface Raman spectroscopy of single wall carbon nanotube films on platinum electrodes", *Chem. Phys. Lett.*, **2003**, *370*, 675.

[97] Corio, P.; Jorio, A.; Demir, N.; Dresselhaus, M. S., "Spectroelectrochemical studies of single wall carbon nanotubes films", *Chem. Phys. Lett.*, **2004**, *392*, 396.

[98] Maciel, I. O.; Anderson, N.; Pimenta, M. A.; Hartschuh, A.; Qian, H.; Terrones, M.; Terrones, H.; Campos-Delgado, J.; Rao, A. M.; Novotny, L.; Jorio, A., "Electron and phonon renormalization near charged defects in carbon nanotubes", *Nature Materials*, **2008**, *7*, 878.

[99] Kalbac, M.; Kavan, L.; Farhat, H.; Kong, J.; Dresselhaus, M. S., "Large variety of behaviors for the Raman $G^{\#}$ mode of single walled carbon nanotubes upon electrochemical gating arising from different (n,m) of individual nanotubes", *J. Phys. Chem. C*, **2009**, *113*, 1751.

[100] Kalbac, M.; Kavan, L.; Dunsch, L., "Effect of bundling on the tangential displacement mode in the Raman spectra of semiconducting single-walled carbon nanotubes during electrochemical charging", *J. Phys. Chem. C*, **2009**, *113*, 1340.

[101] Kavan, L.; Frank, O.; Green, A. A.; Hersam, M. C.; Koltai, J.; Zólyomi, V.; Kürti, J.; Dunsch, L., "In situ Raman spectroelectrochemistry of single-walled carbon nanotubes: investigation of materials enriched with (6,5) tubes", *J. Phys. Chem. C*, **2008**, *112*, 14179.

[102] Kirchhoff, J. R, "Luminescence spectroelectrochemistry", *Current Separations*, **1997**, 16.

[103] Montilla, F.; Pastor, I.; Mateo, C. R.; Morallón, E.; Mallavia, R., "Charge transport in luminescent Polymers studied by in situ fluorescence spectroscopy", *J. Phys. Chem. B*, **2006**, *110*, 5914.

[104] Lu, W.; Gao, J. P.; Wang, Z. Y., "Electrochemical characterization, electrochroism, and Voltage-dependent fluorescence of novel perylene-containing polyimides", *Macromolecules*, **1999**, *32*, 8880.

[105] Lei, C.; Hu, W.; Ackerman, E. J., "Single-molecule fluorescence spectroelectrochemistry of cresyl violet", *Chem. Commun.*, **2008**, 5490.

[106] Murphy, J. N.; Cheng, A. K. H.; Yu, H.-Z.; Bizzotto, D., "On the nature of DNA self-assembled monolayers on Au: measuring surface heterogeneity with electrochemical in situ fluorescence microscopy", *J. Am. Chem. Soc.*, **2009**, *131*, 4042.

[107] O`Connell, M. J.; Eibergen, E. E.; Doorn, S. K., "Chiral selectivity in the charge-transfer bleaching of single-walled carbon-nanotube spectra", *Nature Materials*, **2005**, *4*, 412.

[108] Tanaka, Y.; Hirana, Y.; Niidome, Y.; Kato, K.; Saito, S.; Nakashima, N., "Experimentally determined redox potentials of individual (n,m) single-walled carbon nanotubes", *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2009**, *48*, 7655.

[109] www.sigmaaldrich.com/materials-science/nanomaterials/comocat-carbon-nanotubes.html.

[110] Oelsner, C.; Herrero, M. A.; Ehli, C.; Prato, M.; Guldi, D. M., "Charge transfer events in semiconducting single wall carbon nanotubes", *J. Am. Chem. Soc.*, **2011**, *133*, 18696.

[111] Schmidt, C.; Böttcher, C.; Hirsch A., "Synthesis and aggregation properties of water-soluble Newkome-dendronized perylenetetracarboxdiimines", *Eur. J. Org. Chem.*, **2007**, *33*, 5497.

[112] Murakami, M.; Ohkubo, K.; Fukuzumi, S., "Inter- and intramolecular photoinduced electron transfer of flavine derivatives with extremely small reorganization energies", *Chem. Eur. J.*; **2010**, *26*, 7820.

[113] Brenner, W.; Malig, J.; Oelsner, C.; Guldi, D. M.; Jux, N., "Synthesis and physico-chemical properties of porphycenes", *J. Por. Phthal.*, **2012**, *16*, 651.

[114] Bergin, S. D.; Sun, Z.; Rickard, D.; Streich, P. V.; Hamilton, J. P.; Coleman, J. N., "Multicomponent solubility parameters for single-walled carbon nanotube−solvent mixtures", *ACS Nano*, **2009**, *3*, 2340–2350.

[115] Moonoosawmy, K. R.; Kruse, P., "To dope or not to dope: the effect of sonicating single-wall carbon nanotubes in common laboratory solvents on their electronic structure", *J. Am. Chem. Soc.*, **2008**, *130*, 13417–13424.

[116] Marković, Z.; Jovanović, S.; Kleut, D.; Romčević, N.; Jokanović, V.; Trajković, V.; Todorović-Marković, B., "Comparative study on modification of single wall carbon nanotubes by sodium dodecylbenzene sulfonate and melamine sulfonate superplasticiser", *Appl. Surf. Sci.*, **2009**, *255*, 6359.

[117] Fantini, C.; Jorio, A.; Souza, M.; Strano, M. S.; Dresselhaus, M. S.; Pimenta, M. A., "Optical transition energies for carbon nanotubes from resonant Raman spectroscopy: Environment and temperature effects", *Phys. Rev. Lett.*, **2004**, *93*,147406.

[118] Karachevtsev, V. A.; Glamazda, A. Y.; Dettlaff-Weglikowska, U.; Kurnosov, V. S.; Obraztsova, E. D.; Peschanskii, A. V.; Eremenko, V. V.; Roth S., "Raman spectroscopy of HipCO single-walled carbon nanotubes at 300 and 5 K", *Carbon*, **2003**, *41*, 1567.

[119] Bachilo, S. M.; Balzano, L.; Herrera, J. E.; Pompeo, F.; Resasco, D. E.; Weisman, R. B., "Narrow (n,m)-distribution of single-walled carbon nanotubes grown using a solid supported Catalyst", *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**, *125*, 11186.

[120] Horiba Jobin Yvon, *"NANOSIZER 2 – Operation Manual and Database"*, Version 2.0, **2008**.

[121] Deslippe, J.; Dipoppa, M.; Prendergast, D.; Moutinho, M. V. O.; Capaz, R. B.; Louie, S. G., "Electron-hole interaction in carbon nanotubes: novel screening and exciton excitation spectra", *Nano Lett.*, **2009,** *9*, 1330.

[122] Maultzsch, J; Pomraenke, R.; Reich, S.; Chang, E.; Prezzi, D.;Ruini, A.; Molinari, E.; Strano, M. S.; Thomsen, C.; Lienau, C., "Exciton binding energies in carbon nanotubes from two-photon photoluminescence", *Phys. Rev. B*, **2005**, *72*, 241402.

[123] Wang, F.; Cho, D. J.; Kessler, B.; Deslippe, J.; Schuck, P. J.; Louie, S. G.; Zettland, A.; Heinz, T. F.; Shen, Y. R., "Observation of excitons in one-dimensional metallic single walled carbon nanotubes", *Phys. Rev. Lett.*, **2007**, *99*, 227401.

[124] Carlson, L. J.; Krauss, T. D., "Photophysics of individual single-walled carbon nanotubes", *Acc. Chem. Res.*, **2008**, *41*, 235.

[125] Wang, S.; Khafizov, M.; Tu, X.; Zheng, M.; Krauss, T. D., "Multiple exciton generation in single-walled carbon nanotubes", *Nano Lett.*, **2010**, *10*, 2381.

[126] Jones, M.; Engtrakul, C.; Metzger, W. K.; Ellingson, R. J.; Nozik, A. J.; Heben, M. J.; Rumbles, G., "Analysis of photoluminescence from solubilized single-walled carbon nanotubes", *Phys. Rev. B*, **2005**, *71*, 115426.

[127] Huang, L.; Krauss, T. D., "Quantized bimolecular Auger recombination of excitons in single-walled carbon nanotubes", *Phys. Rev. Lett.*, **2006**, *96*, 057407.

[128] Bondarev, I. V., "Strong exciton-plasmon coupling in semiconducting carbon nanotubes", *Phys. Rev. B*, **2009**, *80*, 085407.

[129] Huang, L.; Pedrosa, H. N.; Krauss, T. D., “Ultrafast ground-state recovery of single-walled carbon nanotubes”, *Phys. Rev. Lett.*, **2004**, *93*, 017403.

[130] Lauret, J-S.; Voisin, C.; Cassabois, G.; Delalande, C.; Roussignol, P.; Jost, O.; Capes, L., “Ultrafast carrier dynamics in single-wall carbon nanotubes”, *Phys. Rev. Lett.*, **2003**, *90*, 057404.

[131] Maggini, M.; Scorrano G.; Prato, M., "Addition of azomethine ylides to C_{60}: Synthesis, characterization, and functionalization of fullerene pyrrolidines", *J. Am. Chem. Soc.*, **1993**, *115*, 9798.

[132] Brunetti, F. G.; Herrero, M. A.; Munoz, J. M.; Diaz-Ortiz, A.; Alfonsi, J.; Meneghetti, M.; Prato, M.; Vazquez, E., "Microwave-induced multiple functionalization of carbon nanotubes", *J. Am. Chem. Soc.*, **2008**, *130*, 8094.

[133] Park, H.; Zhao, J.; Lu, J. P., “Distinct properties of single-wall carbon nanotubes with monovalent sidewall additions”, *Nanotechnology*, **2005**, *16*, 635.

[134] Titus, E.; Ali, N.; Cabral, G.; Gracio, J.; Ramesh Babu, P.; Jackson, M. J., “Chemically functionalized carbon nanotubes and their characterization using thermogravimetric analysis, Fourier transform infrared, and Raman spectroscopy”, *J. Mater. Eng. Perform.*, **2006**, *15*, 182.

[135] Branca, C.; Frusteri, F.; Magazù, V., Mangione A., “Characterization of carbon nanotubes by TEM and infrared spectroscopy”, *J. Phys. Chem. B*, **2004**, *108*, 3469.

[136] Sbai, K.; Rahmani, A.; Chadli, H.; Bantignies, J-L.; Hermet, P.; Sauvajol, J-L., “Infrared spectroscopy of single-walled carbon nanotubes”, *J. Phys. Chem. B*, **2006**, *110*, 12388.

[137] Zhao, J.; Park, H.; Han, J.; Lu, J. P., “Electronic properties of carbon nanotubes with covalent sidewall functionalization”, *J. Phys. Chem. B*, **2004**, *108*, 4227.

[138] Strano, M. S.; Dyke, C. A.; Usrey, M. L.; Barone, P. W.; Allen, M. J.; Shan, H.; Kittrell, C.; Hauge, R. H.; Tour, J. M.; Smalley, R. E., “Electronic structure control of single-walled carbon nanotube functionalization”, *Science*, **2003**, *301*, 1519.

[139] Guldi, D. M.; Martin, N., *“Carbon nanotubes and related structures: Synthesis, characterization, functionalization, and applications”*, Wiley-VCH, Weinheim, **2010**.

[140] Guldi, D. M.; Marcaccio, M.; Paolucci, D.; Paolucci, F.; Tagmatarchis, N.; Tasis, D.; Vázquez, E.; Prato, M., “Single-wall carbon canotube–ferrocene nanohybrids: Observing intramolecular electron transfer in functionalized SWNTs”, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2003**, *42*, 4206.

[141] Guldi, D. M.; Rahman, G. M. A.; Zerbetto F.; Prato, M., “Carbon nanotubes in electron donor−acceptor nanocomposites”, *Acc. Chem. Res.*, **2005**, *38*, 871.

[142] Armstrong, A. T.; Smith, F.; Elder, E.; McGlynn, S. P., "Electronic absorption spectrum of ferrocene", *J. Chem. Phys.*, **1967**, *46*, 4321.

[143] Scuppa, S; Orian, L.; Dini, D.; Santi, S.; Meneghetti, M., “Nonlinear absorption properties and excited state dynamics of ferrocene", *J. Phys. Chem. A*, **2009**, *113*, 9286.

[144] Gagne, R. R.; Koval, C. A.; George C. Lisensky, G. C., "Ferrocene as an internal standard for electrochemical measurements", *Inorg. Chem.*, **1980**, *19*, 2854.

[145] Nish, A.; Hwang, J-Y.; Doig, J.; Nicholas, R. J., “Highly selective dispersion of single-walled carbon nanotubes using aromatic polymers”, *Nature Nanotechnology*, **2007**, *2*, 640.

[146] Chen, F.; Wang, B.; Chen, Y; Li, L-J., “Toward the extraction of single species of single-walled carbon nanotubes using fluorene-Based Polymers”, *Nano Lett.*, **2007**, *10*, 3013.

[147] Dalton, A. B.; Stephan, C; Coleman, J. N.; McCarthy, B.; Ajayan, P. M.; Lefrant, S.; Bernier, P.; Blau, W. J., Byrne, H. J., “Selective interaction of a semiconjugated organic polymer with single-wall nanotubes”, *J. Phys. Chem. B*, **2000**, *43*, 10012.

[148] Kim, S. N.; Kuang, Z.; Grote, J. G.; Farmer, B. L.; Naik, R. R., “Enrichment of (6,5) single wall carbon nanotubes using genomic DNA”, *Nano Lett.*, **2008**, *12*, 4415.

[149] Battino, R.; Rettich, T. R.; Tominaga, T., “The solubility of oxygen and ozone in liquids”, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **1983**, *12*, 163.

[150] Rance, G. A.; Marsh, D. H.; Nicholas, R. J; Khlobystov, A. N., “UV–Vis absorption spectroscopy of carbon nanotubes: Relationship between the π-electron plasmon and nanotube diameter”, *Chem. Phys. Lett.*, **2010**, *493*, 19.

[151] Zollinger, H., *“Color Chemistry: Synthesis, properties and applications of organic dyes and pigments”*, Wiley-VCH, Weinheim, **2003**.

[152] Würthner, F., “Plastic transistors reach maturity for mass applications in microelectronics”, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2001**, *40*, 1037.

[153] Würthner, F., “Perylene bisimide dyes as versatile building blocks for functional supramolecular architectures”, *Chem. Commun.*, **2004**, 1564.

[154] Schmidt-Mende, L.; Fechtenkötter, A.; Müllen, K.; Moons, E.; Friend, R. H.; MacKenzie, J. D., “Self-organized discotic liquid crystals for high-efficiency organic photovoltaics”, *Science*, **2001**, 293.

[155] Backes, C; Schmidt, C. D.; Hauke, F.; Böttcher, C.; Hirsch, A., "High population of individualized SWCNTs through the adsorption of water-soluble perylenes", *J. Am. Chem. Soc.*, **2009**, *131*, 2172.

[156] http://www.dstuns.iitm.ac.in/teaching-and-presentations/teaching/undergraduate%20courses/cy306-structure-and-energetics-of-biomolecules/presentations/H-%20and%20J-%20Aggregates.pdf.

[157] Seibt, J.; Marquetand, P.; Engel, V.;Chen, Z.; Dehm, V.; Würthner, F., "On the geometry dependence of molecular dimer spectra with an application to aggregates of perylene bisimide", *Chem. Phys.*, **2006**, *328*, 354.

[158] Horowitz, G.; Kouki, F.; Spearman, P.; Fichou, D.; Nogues, C.; Pan, X.; Garnier, F., "Evidence for n-type conduction in a perylene tetracarboxylic diimide derivative", *Adv. Mater.*, **1996**, *8*, 242.

[159] Chen, Z.; Stepanenko, V.; Dehm, V.; Prins, P.; Siebbeles, L. D. A.; Seibt, J.; Marquetand, P.; Volker Engel, V.; Würthner, F., "Photoluminescence and conductivity of self-assembled π–π stacks of perylene bisimide dyes", *Chem. Eur. J.*, **2007**, *13*, 436.

[160] De Belder, G.; Schweitzer, G.; Jordens, S.; Lor, M.; Mitra, S.; Hofkens, J.; De Feyter, S.; Van der Auweraer, M.; Herrmann, A.; Weil, T.; Müllen, K.; De Schryver, F. C., "Singlet - Singlet annihilation in multichromophoric peryleneimide dendrimers, determined by fluorescence upconversion", *ChemPhysChem*, **2001**, *2*, 49.

[161] Stratt, R. M.; Maroncelli, M., "Nonreactive dynamics in solution: The emerging molecular view of solvation dynamics and vibrational relaxation", *J. Phys. Chem.*, **1996**, *100*, 12981.

[162] McCarthy, P. K.: Blanchard, G. J., "An experimental examination of the competition between polar coupling and local organization in determining vibrational population relaxation", *J. Phys. Chem.*, **1996**, *100*, 14592.

[163] Ahrens, M. J.; Sinks, L. E.; Rybtchinski, B.; Liu, W.; Jones, B. A.; Giaimo, J. M.; Gusev, A. V.; Goshe, A. J.; Tiede, D. M.; Wasielewski, M. R., "Self-Assembly of supramolecular light-harvesting arrays from covalent multi-chromophore perylene-3,4:9,10-bis(dicarboximide) building blocks", *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**, *126*, 8284.

[164] Kaletas, B. K.; Dobrawa, R.; Sautter, A.; Würthner, F.; Zimine, M.; De Cola, L.; Williams, R. M., "Photoinduced electron and energy transfer processes in a bichromophoric pyrene-perylene bisimide system", *J. Phys. Chem. A*, **2004**, *108*, 1900.

[165] Salbeck, H.; Kunkely, H.; Langhals, R.; Saalfrank, W.; Daub, J., „Elektronentransfer(ET)-Verhalten von Fluoreszenzfarbstoffen – untersucht am Beispiel von Perylenbisdicarboximiden und einem Dioxaindenoindendion mit Cyclovoltammetrie und mit UV/VIS-Spektroelektrochemie“, *Chimia*, **1989**, *43*, 6.

[166] Hayes, R. T.; Wasielewski, M. R.; Gosztola, D., “Ultrafast photoswitched charge transmission through the bridge molecule in a donor-bridge-acceptor system”, *J. Am. Chem. Soc.*, **2000**, *122*, 5563.

[167] Backes, C.; Schmidt, C. D.; Hauke, F.; Hirsch, A., “Fractioning HipCO and CoMoCat SWCNTs via density gradient ultracentrifugation by the aid of a novel perylene bisimide derivative surfactant“, *Chem. Commun.*, **2009**, 2643.

[168] Backes, C.; Schmidt, C. D.; Rosenlehner, K.; Hauke, F.; Coleman, J. N.; Hirsch, A., “Nanotube surfactant design: The versatility of water-soluble perylene bisimides”, *Adv. Mater.*, **2010**, *22*, 788.

[169] Voet, D.; Voet, J. G.; Pratt, C. W., „*Lehrbuch der Biochemie*“, Wiley-VCH, Weinheim, **2002**.

[170] Fukuzumi, S.; Kuroda, S.; Tanaka, T., “Flavin analogue-metal ion complexes acting as efficient photocatalysts in the Oxidation of p-Methylbenzyl alcohol by oxygen under irradiation with visible light”, *J. Am. Chem. Soc.*, **1985**, *107*, 3021.

[171] Fukuzumi, S.; Kuroda, S.; Tanaka, T., “Photoelectron-transfer reactions of flavin analogues with Tetra-alkyltin compounds”, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, **1986**, 25.

[172] Fukuzumi, S.; Kuroda, S.; Goto, T.; Ishikawa, K.; Tanaka, T., “Acid-catalyzed reduction of flavin analogues by an NADH model compound, 10-Methyl-9,l-O-dihydroacridine and cis-Dialkylcobalt(l11) complexes”, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, **1989**, 1047.

[173] Murakami, M.; Ohkubo, K.; Fukuzumi, S., “Inter- and intramolecular photoinduced electron transfer of flavin derivatives with extremely small reorganization energies”, *Chem. Eur. J.*, **2010**, *16*, 7820.

[174] Murakami, M.; Ohkubo, K.; Hasobe, T.; Sgobba, V.; Guldi, D. M.; Wessendorf, F.; Hirsch, A.; Fukuzumi, S., “Implementation of redox gradients in hydrogen bonded complexes containing N,N-dimethylaniline, flavin and fullerene derivatives”, *J. Mater. Chem.*, **2010**, *20*, 1457.

[175] Ju, S-Y.; Papadimitrakopoulos, F., "Synthesis and redox behavior of flavin mononucleotide-functionalized single-walled carbon nanotubes", *J. Am. Chem. Soc.*, **2008**, *130*, 665.

[176] Ju, S-Y.; Kopcha, W. P.; Papadimitrakopoulos, F., "Brightly fluorescent single-walled carbon nanotubes via an oxygen-excluding surfactant organization", *Science*, **2009**, *323*, 2361.

[177] Ju, S-Y.; Doll, J.; Sharma, I.; Papadimitrakopoulos, F., "Selection of carbon nanotubes with specific chiralities using helical assemblies of flavin mononucleotide," *Nature Nanotechnology*, **2008**, *3*, 356.

[178] Lin, C. S.; Zhang, R. Q., "Geometric and electronic structures of carbon nanotubes adsorbed with flavin adenine dinucleotide: A theoretical study", *J. Phys. Chem. C*, **2007**, *111*, 1319.

[179] Lu, J.; Nagase, S.; Zhang, X.; Wang, D.; Ni, M.; Maeda, Y.; Wakahara, Y.; Nakahodo, T.; Tsuchiya, T.; Akasaka, T.; Gao, Z.; Yu, D.; Ye, H.; Mei, W. N.; Zhou, Y., "Selective interaction of large or charge-transfer aromatic molecules with metallic single-wall carbon nanotubes: Critical role of the molecular size and orientation", *J. Am. Chem. Soc.*, **2006**, *128*, 5114.

[180] Long, D.; Wu, G.; Wu, A., "Photoinduced charge separation in riboflavin/carbon nanotubes superstructures", *J. Phys. Chem. C*, **2008**, *112*, 13000.

[181] Sikorska, E.; Khmelinskii,I. V.; Worrall, D. R.; Koput, J.; Sikorski, M., "Spectroscopy and photophysics of iso- and alloxazines: Experimental and theoretical study", *J. Fluoresc.*, **2004**, *14*, 57.

[182] Sikorska, E.; Khmelinskii,I. V.; Koput, J.; Sikorski, M., " Electronic structure of lumiflavin and its analogues in their ground and excited states", *J. Mol. Struct. (Theochem.)*, **2004**, *676*, 155.

[183] Sikorska, E.; Khmelinskii,I. V.; Prukała, W.; Williams, S. L.; Patel, M.; Worrall, D. R.; Bourdelande, J. L.; Koput, J.; Sikorski, M., "Spectroscopy and photophysics of lumiflavins and lumichromes", *J. Phys. Chem. A*, **2004**, *108*, 1501.

[184] Garjonytea, R.; Malinauskas, A.; Gorton L., "Investigation of electrochemical properties of FMN and FAD adsorbed on titanium electrode", *Bioelectrochemistry*, **2003**, *61*, 39.

[185] Ksenzhek, O. S.; Petrova, S. A., "Electrochemical properties of flavins in aqueous solutions", *Bioelectroch. Bioener.*, **1983**, *11*, 105.

[186] Baron, D.; LaBelle, E.; Coursolle, D.; Gralnick, J. A.; Bond, D. R., "Electrochemical measurement of electron transfer kinetics by Shewanella oneidensis MR-1*", *J. Biol. Chem.*, **2009**, *284*, 28865.

[187] Sicherheitsdatenblatt gemäß Verordnung (EG) Nr. 1907/2006, http://www.carl-roth.de/jsp/de-de/sdpdf/5581.PDF.

[188] Silva, E.; Edwards, A. M., *Flavins: Photochemistry and Photobiology*, RCS Publishing, Cambridge, **2006**, Chapter 12.

[189] Gauden, M.; van Stokkum, I. H. M.; Key, J. M.; Lührs, D. C.; van Grondelle, R.; Hegemann, P.; Kennis, J. T. M., " Hydrogen-bond switching through a radical pair mechanism in a flavin-binding photoreceptor", *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, **2006**, *103*, 10895.

[190] Mathes, T.; van Stokkum, I. H. M.; Stierl, M.; Kennis, J. T. M., "Redox modulation of flavin and tyrosine determines photoinduced proton-coupled electron transfer and photoactivation of BLUF photoreceptors", *J. Biol. Chem.*, **2012**, *287*, 31725.

[191] Park, J.; Deria, P.; Therien, M. J., "Dynamics and transient absorption spectral signatures of the single-wall carbon nanotube electronically excited triplet state", *J. Am. Chem. Soc.*, **2011**, *133*, 17156.

[192] Habenicht, B. F.; Prezhdo, O. V., "Ab Initio Time-Domain Study of the Triplet State in a Semiconducting Carbon Nanotube: Intersystem Crossing, Phosphorescence Time, and Line Width", *J. Am. Chem. Soc.*, **2012**, *134*, 15648.

[193] Vogel, E.; Köcher, M.; Schmickler, H.; Lex, J., "Porphycene - a novel porphin isomer", *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1986**, *25*, 257.

[194] Vogel, E.; Balci, M.; Pramod, K.; Koch, P.; Lex, J.; Ermer, O., "2,7,12,17-Tetrapropylporphycen - Pendant des Octaethylporphyrins in der Porphycen-Reihe", *Angew. Chem.*, **1987**, *99*, 909.

[195] Stockert, J. C.; Canete, M.; Juarranz, A.; Villanueva, A.; Horobin, R.W.; Borrell, J.I.; Teixido, J.; Nonell, S., "Porphycenes: facts and prospects in photodynamic therapy of cancer", *Curr. Med. Chem.*, **2007**, *14*, 997.

[196] O'Connor, A. E.; Gallagher, W. M.; Byrne, A. T., "Porphyrin and nonporphyrin photosensitizers in oncology: Preclinical and clinical advances in photodynamic therapy", *Photochem. Photobiol.*, **2009**, *85*, 1053.

[197] Richert, C.; Wessels, J. M.; Müller, M.; Kisters, M.; Benninghaus, T.; Goetz, A. E., "Photodynamic antitumor agents: beta-methoxyethyl groups give access to functionalized porphycenes and enhance cellular uptake and activity", *J. Med. Chem.*, **1994**, *37*, 2797.

[198] Levanon, H.; Toporowicz, M.; Ofir, H.; Fessenden, R.W.; Das, P. K.; Vogel, E.; Köcher, M.; Pramot, K., "Triplet-state formation of porphycenes: intersystem crossing versus sensitization mechanisms", *J. Phys. Chem.*, **1988**, *92*, 2429.

[199] Ofir, H.; Regev, A.; Levanon, H.; Vogel, E.; Köcher, M.; Balci, M., "The photoexcited triplet state of porphycene, a novel porphin isomer: time-resolved EPR spectroscopy", *J. Phys. Chem.*, **1987**, *91*, 2686.

[200] D'Souza, F.; Boulas, P.; Aukauloo, A. M.; Guilard, R.; Kisters, M.; Vogel, E.; Kadish, K. M., "Electrochemical, UV/Visible, and EPR characterization of metalloporphycenes containing first-row transition metals", *J. Phys. Chem.*, **1994**, *98*, 11885.

[201] Kadish, K.M.; Caemelbecke, E. V.; Boulas, P.; D'Souza, F.; Vogel, E.; Kisters, M.; Medforth, C. J.; Smith, K. M., "First reversible electrogeneration of triply oxidized nickel porphyrins and porphycenes. Formation of nickel(III)-pi-dications", *Inorg. Chem.*, **1993**, *32*, 4177.

[202] Lo, W. C.; Che, C. M.; Cheng, K. F.; Mak, T. C. W., "Catalytic and asymmetric cyclopropanation of styrenes catalysed by ruthenium porphyrin and porphycene complexes", *Chem. Commun.*, **1997**, 1205.

[203] Hayashi, T.; Dejima, H.; Matsuo, T.; Sato, H.; Murata, D.; Hisaeda, Y., "Blue myoglobin reconstituted with an iron porphycene shows extremely high oxygen affinity", *J. Am. Chem. Soc.*, **2002**, *124*, 11226.

[204] Barbe, J. M.; Richard, P.; Aukauloo, M. A.; Lecomte, C.; Petit, P.; Guilard, R., "Electrocrystallization and X-ray structure of a new porphycene-based material, [Ni(OMPc)]2.5(BF4)2·C10H7Cl", *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1994**, 2757.

[205] Sánchez-García, D., Sessler, J. L., "Porphycenes: synthesis and derivatives", *Chem. Soc. Rev.*, **2008**, *37*, 215.

[206] Gnichwitz, J.F.; Marczak, R.; Werner, F.; Lang, N.; Jux, N.; Guldi, D. M.; Peukert, W.; Hirsch, A., "Efficient synthetic access to cationic dendrons and their application for ZnO nanoparticles surface functionalization: New building blocks for dye-sensitized solar cells", *J. Am. Chem. Soc.*, **2010**, *132*, 17910.

[207] Guldi, D. M., “Nanometer scale carbon structures for charge-transfer systems and photovoltaic applications”, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2007**, *9*, 1400.

[208] Sgobba, V.; Rahman, G. M. A.; Guldi, D. M.; Jux, N.; Campidelli, S.; Prato, M., “Supramolecular assemblies of different carbon nanotubes for photoconversion processes”, *Adv. Mater.*, **2006**, *18*, 2264.

[209] Guldi, D.M.; Pellarini, F.; Prato, M.; Granito, C.; Troisi, L., “Layer-by-layer construction of nanostructured porphyrin−fullerene electrodes”, *Nano Lett.*, **2002**, *2*, 965.

[210] Sessler, J.; Gebauer, A.; Vogel, E., *“The Porphyrin Handbook: Porphyrin Isomers”*, Academic Press Inc., *Volume 2*, Chapter 8, **2002**.

[211] Rubio, N.; Borrell, J. I.; Teixido, J.; Canete, M.; Juarranz, A.; Villanueva, A.; Stockert, J. C.; Nonell, S., “Photochemical production and characterization of the radical ions of tetraphenylporphycenes”, *Photochem. Photobiol. Sci.*, **2006**, *5*, 376.

[212] Arnbjerg, J.; Jiménez-Banzo, A.; Paterson, M. J.; Nonell, S.; Borrell, J. I.; Christiansen, O.; Ogilby, P. R., “Two-photon absorption in tetraphenylporphycenes: Are porphycenes better candidates than porphyrins for providing optimal optical properties for two-photon photodynamic therapy?”, *J. Am. Chem. Soc.*, **2007**, *129*, 5188.

[213] Pawlicki, M.; Collins, H. A.; Denning, R. G.; Anderson, H. L., “Zweiphotonenabsorption und das Design von Zweiphotonenfarbstoffen“, *Angew. Chem.*, **2009**, *121*, 3292.

[214] Nonell, S.; Aramendia, P. F.; Heihoff, K.; Negri, R. M.; Braslavsky, S. E., “Laser-induced optoacoustics combined with Near-Infrared emission. An alternative approach for the determination of intersystem crossing quantum yields applied to porphycenes”, *J. Phys. Chem.*, **1990**, *94*, 5879.

[215] Schweitzer, C.; Schmidt, R., “Physical mechanisms of generation and deactivation of singlet oxygen”, *Chem. Rev.*, **2003**, *103*, 1685.

[216] Dobkowski, J.; Galievsky, V.; Starukhin, A.; Waluk, J, “Relaxation in excited states of porphycene in low-temperature argon and nitrogen matrices”, *Chem. Phys. Lett.*, **2000**, *318*, 79.

[217] Dobkowski, J.; Galievsky, V.; Gil, M.; Waluk, J, “Time-resolved fluorescence studies of porphycene isolated in low-temperature gas matrices”, *Chem. Phys. Lett.*, **2004**, *394*, 410.

[218] Nesbitt, D. J.; Field, R. W., “Vibrational energy flow in highly excited molecules: Role of intramolecular vibrational redistribution”, *J. Phys. Chem.*, **1996**, *100*, 12735.

[219] Fita, P.; Radzewicz, C.; Waluk, J., "Electronic and vibrational relaxation of porphycene in solution", *J. Phys. Chem. A*, **2008**, *112*, 10753.

[220] Guldi, D. M.; Neta, P; Vogel, E., "Radiolytic reduction of Tetrapropylporphycene and its Iron, Cobalt, Nickel, Copper, and Tin complexes", *J. Phys. Chem.*, **1996**, *100*, 4097.

[221] Guldi, D. M.; Field, J.; Grodkowski, J.; Neta, P; Vogel, E., "One-electron oxidation of metalloporphycenes as studied by radiolytic methods", *J. Phys. Chem.*, **1996**, *100*, 13609.

[222] Guldi, D. M.; Neta, P; Heger, A.; Vogel, E.; Sessler, J. L., "Octaethylcorrphycene and its metal complexes. Radiolytic reduction studies", *J. Phys. Chem. A*, **1998**, *102*, 960

[223] Berman, A.; Michaeli, A.; Feitelson, J.; Bowman, M. K.; Norris, J. R.; Levanon, H.; Vogel, E.; Koch, P., "Photophysics and photoinduced-electron-transfer reactions of zinc and free-base Octaethylporphycenes", *J. Phys. Chem.*, **1992**, *96*, 3041.

[224] Aoki, K.; Goshima, T.; Kozuka, Y.; Kawamori, Y.; Ono, N.; Hisaeda, Y.; Takagi, H. D.; Inamo, M., "Electron transfer reaction of porphyrin and porphycene complexes of Cu(II) and Zn(II) in acetonitrile", *Dalton Trans.*, **2009**, 119.

[225] Fujitsuka, M.; Shimakoshi, H.; Tojo, S.; Cheng, L.; Maeda, D.; Hisaeda, Y.; Majima, T., "Electron transfer in the supramolecular donor-acceptor dyad of zinc porphycene", *J. Phys. Chem. A*, **2009**, *113*, 3330.

[226] D'Souza, F.; Deviprasad, G. R.; Rahman, M. S.; Choi, J., "Self-assembled porphyrin-C_{60} and porphycene-C_{60} complexes via metal axial coordination", *Inorg. Chem.*, **1999**, *38*, 2157.

[227] Ehli, C.; Rahman, A. G. M.; Jux, N.; Balbinot, D.; Guldi, D. M.; Paolucci, F.; Marcaccio, M.; Paolucci, D.; Melle-Franco, M.; Zerbetto, F.; Campidelli, S.; Prato, M., "Interactions in single wall carbon nanotubes/pyrene/porphyrin nanohybrids", *J. Am. Chem. Soc.*, **2006**, *128*, 11222.

[228] Peng, X.; Wang, F.; Kimura, T.; Komatsu, N.; Osuka, A., "Optical resolution and diameter-based enrichment of single-walled carbon nanotubes through simultaneous recognition of their helicity and diameter with chiral monoporphyrin", *J. Phys. Chem. C*, **2009**, *113*, 9108.

[229] Correa, J. D.; Orellana, W., "Optical response of carbon nanotubes functionalized with (free-base, Zn) porphyrins and phthalocyanines: A DFT study", *Phys. Rev. B*, **2012**, *86*, 125417.

[230] Sandanayaka, A. S. D.; Chitta, R.; Subbaiyan, N. K.; D'Souza, L.; Ito, O.; D'Souza, F., "Photoinduced charge separation in ion-paired porphyrin-single-wall carbon nanotube donor-acceptor hybrids", *J. Phys. Chem. C*, **2009**, *113*, 13425.

[231] Bartelmess, J.; Ehli, C.; Cid, J.-J.; García-Iglesias, M.; Vázques, P.; Torres, T.; Guldi, D. M., "Tuning the intrinsic interactions between phthalocyanine-based PPV oligomers and single walled carbon nanotubes toward n-Type / p-Type", *Chem. Sci.*, **2011**, *2*, 652.

[232] Lüders, D., *Diplomarbeit – In-situ Elektrochemie mit Absorption und Emission von Chromophoren*, Universität Erlangen, **2008**.

9.5 Verzeichnis der Veröffentlichungen

Die Ergebnisse dieser Dissertation wurden auszugsweise in den nachfolgenden Publikationen veröffentlicht:

- **Manipulating single-wall carbon nanotubes by chemical doping and charge transfer with perylene dyes**

  Ehli, C.; Oelsner, C.; Guldi, D. M.; Mateo-Alonso, A.; Prato, M.; Schmidt, C.; Backes, C.; Hauke, F.; Hirsch, A. *Nature Chemistry*, **2009**, *1*, 243.

- **Immobilizing Water-Soluble Dendritic Electron Donors and Electron Acceptors-Phthalocyanines and Perylenediimides-onto Single Wall Carbon Nanotubes**

  Hahn, U.; Engmann, S.; Oelsner, C.; Ehli, C.; Guldi, D. M.; Torres, T. *J. Am. Chem. Soc.*, **2010**, *132*, 6392.

- **Efficient Utilization of Higher-Lying Excited States to Trigger Charge-Transfer Events**

  Bouil, P. A.; Spaenig, F.; Kuzmanich, G.; Krokos, E.; Oelsner, C.; Garcia-Garibay, M. A.; Delgado, J. L.; Martin, N.; Guldi, D. M. *Chem. Eur. J.*, **2010**, *16*, 9638.

- **Interfacing Strong Electron Acceptors with Single Wall Carbon Nanotubes**

  Oelsner, C.; Schmidt, C.; Hauke, F.; Prato, M.; Hirsch, A.; Guldi, D. M. *J. Am. Chem. Soc.*, **2011**, *133*, 4580.

- **Charge transfer events in semiconducting single wall carbon nanotubes**

  Oelsner, C.; Herrero, M. A.; Ehli, C.; Prato, M.; Guldi, D. M. *J. Am. Chem. Soc.*, **2011**, *133*, 18696.

- **Cruciforms' Polarized Emission Confirms Disjoint Molecular Orbitals and Excited States**

  Gard, M. N.; Zuchero, A. J.; Kuzmanich, G.; Oelsner, C.; Guldi, D. M.; Dreuw, A.; Bunz, U. H. F.; Garcia-Garibay, M. A. *Org. Lett.*, **2012**, *14*, 1000.

- **Synthesis and Physico-chemical Properties of Porphycenes**

  Brenner, W.; Malig, J.; Oelsner, C.; Guldi, D. M.; Jux, N. *J. Porphyrins Phthalocyanines,* **2012***; 16,* 651.

- **Excited state properties of anodic TiO2 nanotubes**

  Kahnt, A.; Oelsner, C.; Werner, F.; Dirk M. Guldi, D. M.; Albu, S. P.; Kirchgeorg, R.; Lee, K.; Schmuki, P. *Applied Physics Letters*, **2013***; 102,* 233109.